

Quantitative Charakterisierung makroporöser Materialien mittels NMR-Mikroskopie

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Humboldt-Universität zu Berlin

von
Herr Dipl.-Chem. Marcus Butz
geboren am 25.05.1969 in Berlin

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:
Prof. Dr. Dr. h.c. H. Meyer

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:
Prof. Dr. J. P. Rabe

Gutachter:

1. Prof. Dr. Dr. h.c. Adolf Zschunke
2. Prof. Dr. Michael W. Linscheid
3. Prof. Dr. Hans-Heinrich Limbach

eingereicht am: 31.5.1999
Tag der mündlichen Prüfung: 20.9.1999

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung und Zielstellung | 1 |
| 2 | Poröse Materialien | 4 |
| 2.1 | Klassifizierung | 4 |
| 2.2 | Quantitative Strukturparameter | 6 |
| 2.2.1 | Porosität | 6 |
| 2.2.2 | Porengrößenverteilung | 8 |
| 2.2.3 | Spezifische Oberfläche | 8 |
| 2.3 | Eigenschaften | 8 |
| 2.4 | Charakterisierungsverfahren | 10 |
| 2.4.1 | Indirekte Verfahren | 10 |
| 2.4.2 | Direkte Verfahren | 15 |
| 2.5 | Untersuchung von Porensystemen mittels NMR | 17 |
| 2.5.1 | Relaxationszeitmessungen | 17 |
| 2.5.2 | Diffusionsmessungen | 19 |
| 2.5.3 | Porengewichtete NMR-Spektroskopie | 20 |
| 2.5.4 | NMR-Bildgebung an porösen Materialien | 21 |
| 3 | NMR-Mikroskopie poröser Materialien | 25 |
| 3.1 | Grundlagen der NMR-Mikroskopie | 25 |
| 3.1.1 | Bildgebung | 26 |
| 3.1.2 | Grenzen der Auflösung | 28 |
| 3.2 | Probenvorbereitung | 31 |
| 3.2.1 | Auswahl an Materialien | 31 |
| 3.2.2 | Auswahl der Intrusionsflüssigkeiten | 33 |
| 3.2.3 | Probenanfertigung | 38 |
| 3.2.4 | Porositätsbestimmung | 40 |
| 3.3 | NMR-Mikroskopieaufnahmen | 42 |
| 3.3.1 | Auswahl der Meßsequenz | 42 |
| 3.3.2 | Meßparameter | 43 |
| 3.4 | Prozessierung | 50 |
| 3.4.1 | Rekonstruktion | 50 |
| 3.4.2 | Extraktion von Teilvolumina | 50 |
| 3.4.3 | Bestimmung der räumlichen Auflösung | 50 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4 | Vergleichende Verfahren | 54 |
| 4.1 | Röntgentomographiemessungen | 54 |
| 4.1.1 | Experimente | 54 |
| 4.1.2 | Ergebnisse und Erkenntnisse | 55 |
| 4.2 | Quecksilberintrusion | 58 |
| 4.2.1 | Experimentelles | 58 |
| 4.2.2 | Ergebnisse | 58 |
| 5 | Ergebnisse der Bildverarbeitung | 61 |
| 5.1 | Schichtenanalyse | 61 |
| 5.1.1 | Einleitung | 61 |
| 5.1.2 | Filteroperationen und Schwellwertsetzung | 62 |
| 5.1.3 | Schwellwertsetzung | 64 |
| 5.1.4 | Porenweitenverteilung | 67 |
| 5.1.5 | Porenkanäle | 69 |
| 5.2 | Dreidimensionale Porenanalyse | 71 |
| 5.2.1 | Grundlagen | 71 |
| 5.2.2 | Porenstatistik | 71 |
| 5.3 | Ergebnisse für Glasfilter | 73 |
| 5.3.1 | Schichtenanalyse | 73 |
| 5.3.2 | Dreidimensionale Porenanalyse | 82 |
| 5.4 | Ergebnisse für PE-Sintermaterialien | 87 |
| 5.4.1 | Schichtenanalyse | 87 |
| 5.4.2 | Dreidimensionale Porenanalyse | 90 |
| 6 | Zusammenfassung | 92 |
| | Literaturverzeichnis | 96 |
| A | Geräte und Methoden | 104 |
| A.1 | NMR-Mikroskopieaufnahmen | 104 |
| A.2 | Relaxationszeitmessungen | 105 |
| A.2.1 | T_1 -Zeit | 105 |
| A.2.2 | T_2 -Zeit | 106 |
| B | Bildverarbeitung mit PoreChann | 107 |

Abkürzungen

| | |
|-------------------|--|
| a_m | Platzbedarf eines Adsorbatmoleküls |
| B_0 | statisches Magnetfeld |
| C | Bildkontrast |
| CT | Röntgencomputertomographie |
| D_0 | Diffusionskoeffizient |
| $D(t)$ | zeitabhängiger Diffusionskoeffizient |
| <i>DMSO</i> | Dimethylsulfoxid |
| F | elektrischer Formfaktor |
| FOV | Field of View |
| G | Gradientenfeldstärke |
| g | Magnetfeldgradientenstärke |
| $I(N)$ | Bildintensität des Hintergrundes |
| $I(S)$ | Bildintensität des Vordergrundes |
| \mathbf{k} | reziproker Raumvektor |
| k | Permeabilität |
| MRI | Magnetic Resonance Imaging |
| m | Gesamtmasse |
| $m_t r$ | Trockenmasse |
| N_A | Avogadro-Konstante ($6,022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$) |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| n_a | adsorbierte Gasmenge |
| OMCS | Octamethylcyclotetrasiloxan |
| P | Gesamtporosität |
| P_o | offene Porosität |
| P_c | geschlossene Porosität |
| p | Druck |
| Q | Volumenstrom |
| \mathbf{r} | Ortsvektor |
| R_1 | longitudinale paramagnetische Relaxivität |
| r_H | hydraulischer Radius |
| r_p | Porenradius |
| S | Festkörperoberfläche |
| S_m | spezifische Oberfläche |
| S_v | volumenbezogene spezifische Oberfläche |
| $S_2(\mathbf{k})$ | Zwei-Punkt-Korrelationsfunktion |

| | |
|--------------------|---------------------------------------|
| SW | Sweep Width (Empfängerbandbreite) |
| s | mechanische Festigkeit |
| T | Tortuosity |
| T_1 | Spin-Gitter-Relaxationszeit |
| T_2 | Spin-Spin-Relaxationszeit |
| T_B | Relaxationszeit der Flüssigkeitsphase |
| TE | Echozeit |
| TR | Repetition Time |
| V_b | Rohvolumen |
| V_m | Feststoffvolumen |
| V_p | Porenvolumen |
| V_{po} | offenes Porenvolumen |
| V_{pc} | geschlossenes Porenvolumen |
| V_s | scheinbares Feststoffvolumen |
| VOI | Volume of Interest |
| | |
| γ | gyromagnetisches Verhältnis |
| δ | Feldgradientendauer |
| $\Delta\nu_{1/2}$ | Halbwertsbreite des NMR-Signals |
| Θ | Kontaktwinkel |
| μ | Viskosität |
| ρ | Relaxationsverstärkung |
| $\rho(\mathbf{r})$ | ortsabhängige Spindichte |
| ϱ_R | Rohdichte |
| ϱ_s | Feststoffdichte |
| ϱ'_s | scheinbare Feststoffdichte |
| σ | Oberflächenspannung |
| χ_0 | Leitfähigkeit |
| χ_{eff} | effektive Leitfähigkeit |
| ω | Resonanzfrequenz |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Verschiedene Basismodelle für Porenformen | 6 |
| 2.2 | Porengrößenbereiche für die Anwendung verschiedener Porosimetrieverfahren | 11 |
| 2.3 | NMR-Bildgebung von Flußgeschwindigkeiten | 23 |
| 3.1 | Struktur des Komplexes $\text{Gd}(\text{FOD})_3$ | 36 |
| 3.2 | Longitudinale Relaxationszeiten verschiedener Intrusionsflüssigkeiten | 38 |
| 3.3 | 3D-Spinecho-Pulssequenz für die NMR-mikroskopische Abbildung der Porensysteme | 43 |
| 3.4 | Schichten aus den NMR-mikroskopischen 3D-Aufnahmen von DMSO-gefüllten Glasfiltern | 46 |
| 3.5 | ^1H -DMSO-Signal der Glasfilterprobe GF13, ohne zusätzliche Intrusionsflüssigkeit im NMR-Röhrchen | 48 |
| 3.6 | ^1H -Wasser-Signal der Glasfilterprobe BF13, mit zusätzlicher Intrusionsflüssigkeit im NMR-Röhrchen | 48 |
| 3.7 | Schichten aus den NMR-mikroskopischen 3D-Aufnahmen von wassergefüllten Glasfiltern | 49 |
| 3.8 | Ermittlung von Teilvolumina der NMR-Mikroskopieaufnahmen . | 51 |
| 4.1 | Ausschnitte aus den röntgentomographischen Abbildungen der Glasfilterproben | 56 |
| 4.2 | Vergleich der röntgentomographischen Abbildungen | 57 |
| 4.3 | Aus der Hg-Porosimetrie erhaltene Porengrößenverteilungen für verschiedene Glasfilter | 60 |
| 4.4 | Aus der Hg-Porosimetrie erhaltene Porengrößenverteilungen für verschiedene Polyethylen-Sintermaterialien | 60 |
| 5.1 | Kontrastverbesserung der NMR-Mikroskopieaufnahmen | 63 |
| 5.2 | Interaktive Schwellwertfindung am Beispiel der Probe BF04 . . | 66 |
| 5.3 | Segmentierung von Porenmittelpunkten und Ermittlung der maximalen Porenweite. | 68 |
| 5.4 | Porenkanäle mit Porencentrum | 70 |
| 5.5 | Porenkanal mit Porencentren | 70 |
| 5.6 | Porenkanäle innerhalb eines Glasfilters senkrecht zur Ebene der analysierten Schichten. | 70 |

| | | |
|------|---|----|
| 5.7 | Mit CONAN ermitteltes Porennetzwerk für die Glasfilterprobe GF04 | 72 |
| 5.8 | Porenweitenverteilung in den mit DMSO bzw. OMCS gefüllten Glasfilterproben | 76 |
| 5.9 | Vergleich der ermittelten Porenweitenverteilungen in den mit DMSO bzw. OMCS gefüllten Glasfilterproben | 76 |
| 5.10 | Porenweitenverteilung für die mit Wasser gefüllten Glasfilterproben der Porengrößenklasse 0 | 77 |
| 5.11 | Porenweitenverteilung für die mit Wasser gefüllten Glasfilterproben der Porengrößenklasse 1 | 77 |
| 5.12 | Porenweitenverteilung für die mit Wasser gefüllten Glasfilterproben der Porengrößenklasse 2 | 78 |
| 5.13 | Porenweitenverteilung mit Wasser gefüllter Glasfilterproben unterschiedlicher Porengrößenklassen | 78 |
| 5.14 | Porenweitenverteilung für die Glasfilterprobe BF02 abhängig vom Schwellwert | 79 |
| 5.15 | Porenweitenverteilung für die Glasfilterprobe BF33 abhängig vom Schwellwert | 79 |
| 5.16 | Verteilung minimaler Porenkanalweiten in Glasfilterproben unterschiedlicher nomineller Porengrößen | 81 |
| 5.17 | Verteilung minimaler Porenkanalweiten in der Glasfilterprobe BF03 für verschiedene Mindestkanallängen | 81 |
| 5.18 | Kugelbezogene Porenstatistik der Glasfilterprobe BF02 | 84 |
| 5.19 | Kugelbezogene Porenstatistik der Glasfilterprobe BF12 | 84 |
| 5.20 | Kugelbezogene Porenstatistik der Glasfilterprobe BF23 | 85 |
| 5.21 | Abhängigkeit der ermittelten Porenzentrengößen vom Graustufenschwellwert | 85 |
| 5.22 | Häufigkeitsverteilung der Porenzentrengößen in den Glasfilterproben BF02, BF12, BF23 (strukturierendes Element Kugel) . . | 86 |
| 5.23 | Häufigkeitsverteilung der Porenzentrengößen in den Glasfilterproben BF02, BF12, BF23 (strukturierendes Element Kubus) . | 86 |
| 5.24 | Porenweitenverteilung von PE-Sintermaterialien | 88 |
| 5.25 | Elektronenmikroskopieaufnahme des PE-Sintermaterials (nominelle Porengröße 20 μm) | 89 |
| 5.26 | Elektronenmikroskopieaufnahme des PE-Sintermaterials (nominelle Porengröße 40 μm) | 89 |
| 5.27 | Häufigkeitsverteilung der Größe der Porenzentren, Engstellen und Porenverbindungen in der PE-Sinterprobe PE23 | 90 |
| 5.28 | Häufigkeitsverteilung der Größe der Porenzentren, Engstellen und Porenverbindungen in der PE-Sinterprobe PE43 | 91 |
| 5.29 | Häufigkeitsverteilung der Größe der Porenzentren, Engstellen und Porenverbindungen in der PE-Sinterprobe PE83 | 91 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|--|-----|
| 2.1 | Klassifizierung poröser Materialien anhand von Basismodellen | 7 |
| 2.2 | Verschiedene Verfahren zur Untersuchung poröser Materialien mittels NMR | 17 |
| 3.1 | Porositätsklassen verschiedener Glasfilter | 33 |
| 3.2 | Abhängigkeit der Relaxationszeiten von OMCS und DMSO von der Konzentration an $\text{Gd}(\text{FOD})_3$ | 36 |
| 3.3 | Abhängigkeit der Relaxationszeiten von Wasser von der Kon- zentration an CuSO_4 | 37 |
| 3.4 | Angaben zu den präparierten Proben für die NMR-Mikroskopie | 39 |
| 3.5 | Ermittelte Porositäten für die untersuchten Materialien | 41 |
| 3.6 | Meßparameter für mit DMSO und OMCS gefüllte Proben | 45 |
| 3.7 | Meßparameter für die wassergefüllten Materialproben. | 47 |
| 3.8 | NMR-Mikroskopieaufnahmen von PE-Kapillaren | 53 |
| 4.1 | Meßparameter für die 3D-Computertomographie an Glasfilter- proben | 55 |
| 4.2 | Ergebnisse der Hg-Porosimetrie ausgewählter Filtermaterialien | 59 |
| 5.1 | Einfluß der Filteroperationen auf den Bildkontrast | 64 |
| A.1 | Weitere Meßparameter für die NMR-mikroskopischen Spinecho- 3D-Aufnahmen. | 105 |
| B.1 | In PoreChann verwendete Objektklassen | 108 |

Kapitel 1

Einleitung und Zielstellung

Poröse Materialien, sowohl natürlicher als auch technischer Herkunft, sind weit verbreitet in ihrem Vorkommen, verschiedenartig in ihren Eigenschaften und finden für viele wichtige Anwendungen Gebrauch. So ist die Porosität vieler Tier- und Pflanzengewebe von lebenswichtiger Bedeutung. Die Porosität von Böden ist essentiell bei ihrer Funktion als Wasserreservoir für das Pflanzenwachstum. Poröse Gesteine wirken als unterirdische Speicher für Rohöl. In Kombination mit technisch hergestellten Materialien wie Beton, Ziegeln oder Mörtel werden poröse Gesteine als Baustoffe verwendet. Auch auf dem Gebiet der Chemietechnik finden poröse Materialien viele Anwendungen, wie als Filtermedien, Katalysatorträger oder Wärmeisolatoren [1].

In allen diesen Bereichen sind die Eigenschaften und Funktionen der betrachteten Materialien stark durch ihre Porenstruktur bestimmt. So erfordert z.B. das Verständnis der Transportprozesse bei der Ölgewinnung aus Gesteinsformationen oder des Massentransportes in Filtermaterialien Kenntnisse über die Geometrie und Topologie des Porensystems. Informationen über örtliche Variationen des Porenraumes, wie lokale Minima und Maxima des hydraulischen Radius, und topologische Eigenschaften wie die Konnektivität, sind insbesondere für das Verständnis von Transportprozessen erforderlich [2]. Eine solche detaillierte Beschreibung des Porensystems ist dann von Bedeutung, wenn örtliche Veränderungen der Porenstruktur zu Eigenschaften führen, die sich nicht mit einem Modell beschreiben lassen, welches den Hohlraum anhand eines einzelnen Parameters beschreibt [3].

Eine große Anzahl von Materialien besitzt neben einer hohen Porosität auch

große Poren in Bereichen oberhalb von $10\ \mu\text{m}$, wie z.B. Glasfilter [4], Zement [5], poröse Gesteine oder Schwämme [6]. Zur quantitativen Charakterisierung poröser Materialien existieren verschiedene Verfahren [7, 1], die jedoch bei Anwendung auf solche großporigen Systeme versagen können; die Lichtmikroskopie ist zwar für die Untersuchung von Materialien dieser Porengröße geeignet, liefert aber zweidimensionale Bildinformationen über die Porenstruktur und arbeitet nicht zerstörungsfrei, wenn Probenschnitte verwendet werden. Es existiert daher ein Interesse an der Entwicklung neuer Verfahren, die für solche Porengrößenbereiche geeignet sind und detaillierte Informationen über das Porensystem liefern.

In diesem Kontext bietet sich die NMR-Mikroskopie als nichtinvasives Bildgebungsverfahren mit der Möglichkeit einer direkten Untersuchung der Porenstruktur an [8]. Einerseits kann das offene Porensystem einer Probe vollständig visualisiert werden, andererseits bieten die erhaltenen Bilddaten die Basis für eine Auswertung hinsichtlich von Parametern wie Porosität, Porengröße und Porenform. Die dreidimensionale Abbildung des Porensystems kann zerstörungsfrei erreicht werden, ohne daß dafür eine mechanische Bearbeitung, wie bei der Anfertigung von Probenschnitten, notwendig ist.

Ziel dieser Arbeit war es deshalb, durch die Anwendung der NMR-Mikroskopie auf ausgewählte Materialsysteme eine direkte Visualisierung des offenen Porenraumes zu erreichen und auf der Basis dieser Informationen über eine digitale Bildverarbeitung strukturelevante Porenparameter zu extrahieren. Dabei waren im wesentlichen folgende Aufgaben zu bearbeiten:

- Auswahl geeigneter Materialsysteme
- NMR-mikroskopische Abbildung der offenen Porosität
- Quantifizierung von Porenweiten durch digitale Bildverarbeitung
- Vergleich der Ergebnisse mit anderen experimentellen Verfahren

Die Analyse der erhaltenen dreidimensionalen Aufnahmen der Porensysteme sollte sowohl mittels einer zweidimensionalen, schichtweisen Bildverarbeitung,

als auch mit einem dreidimensionalen Analysealgorithmus erfolgen. Desweiteren waren Vergleiche der NMR-mikroskopischen Experimente mit den Ergebnissen anderer Bildgebungs- und Porosimetrieverfahren Gegenstand der Arbeit. Diese parallelen Untersuchungen mit anderen Verfahren wurden durchgeführt, um Grenzen und Möglichkeiten der NMR-Mikroskopie bei der Charakterisierung großporiger Materialien zu bestimmen.

Kapitel 2

Poröse Materialien

2.1 Klassifizierung

Aufgrund der unterschiedlichen Natur poröser Materialien ist es schwierig, eine konsistente Klassifizierung für sie zu entwickeln. So kann ihre Einteilung nach Größe oder Struktur der Poren, nach der Porosität oder auch anhand anderer unterschiedlicher makroskopischer Eigenschaften erfolgen [7].

In realen Systemen haben Poren in den seltensten Fällen eine regelmäßige geometrische Form, die sich anhand eines Radius eindeutig beschreiben ließe. Für eine Klassifizierung der Poren nach ihrer Größe wird daher von der konkreten Form abstrahiert. Der Begriff der Porengröße bzw. Porenweite bezieht sich dann auf die kleinste geometrische Dimension einer Pore. Nach Everett [9] wird zwischen folgenden Porengrößenbereichen unterschieden:

- Mikroporen mit einer Weite kleiner als 2 nm
- Mesoporen mit einer Weite von 2 nm bis 50 nm
- Makroporen mit einer Weite größer als 50 nm

Poröse Materialien können als entweder verfestigt oder nicht verfestigt betrachtet werden. In einem verfestigten Körper bildet die Porenmatrix eine starre, schwammartige Struktur, aus der es unmöglich ist, einzelne Partikel zu isolieren; Poren sind Hohlräume, die geschlossen oder mittels eines oder mehrerer Pfade miteinander verbunden sind. In einem nicht verfestigten, korpuskularen System werden Poren aus den Lücken zwischen einzelnen festen Partikeln

gebildet. Form und Ausdehnung der Poren hängen von den umgebenden Partikeln ab: je größer die Partikel sind und je lockerer ihre Packung ist, um so größer sind die Porendimensionen.

Eine Klassifizierung von Poren bzw. porösen Materialien auf der Basis ihrer Struktur muß die große Vielfalt an sehr unterschiedlichen, real existierenden Porenformen berücksichtigen. Obwohl poröse Materialien eine große Variabilität zeigen, ist es trotzdem möglich, gewisse Grundtypen von Porenstrukturen zu unterscheiden.

So differenziert Rossi-Doria [10] zwischen fünf verschiedenen Basismodellen für Porenformen (siehe Abbildung 2.1):

1. Poren zwischen globulären Partikeln
2. schlitzartige Poren
3. Poren zwischen Zylindern
4. zylindrische Kapillaren
5. Tintenfaßporen (engl. dead-end pores)

In vielen Fällen beruht die theoretische Behandlung strukturabhängiger Eigenschaften von porösen Materialien auf einem der hier genannten Modelle. In Tabelle 2.1 sind einige poröse Materialien nach den Strukturmodellen klassifiziert, die für sie als am geeignetsten angesehen werden.

Die unterschiedlichen Porenformen lassen sich in Beziehung zu den jeweiligen Herstellungs- bzw. Entstehungsprozessen des porösen Materials setzen. So entstehen Poren zwischen globulären Partikeln häufig bei Sinterprozessen, bei denen einzelne Partikel zu einem Porensystem verfestigt werden. Schlitzartige Poren und Poren zwischen Zylindern können u.a. bei Kristallisationsprozessen entstehen. Zylindrische Kapillaren bilden sich bei der Herstellung von Keramiken mittels Sol-Gel-Prozessen, während Tintenfaßporen durch Entgasungsvorgänge bei der Bildung des porösen Materials entstehen können.

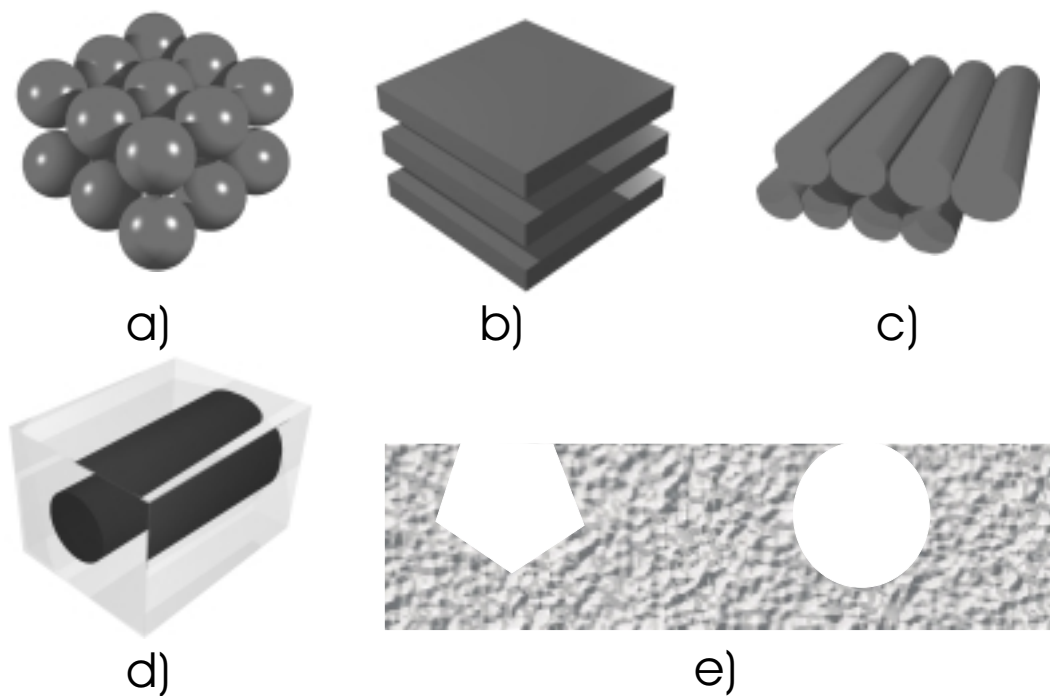


Abbildung 2.1: Verschiedene Basismodelle für Porenformen: a) Poren zwischen globulären Partikeln; b) schlitzartige Poren; c) Poren zwischen Zylindern; d) zylindrische Kapillaren; e) Tintenfaßporen (nach [10])

2.2 Quantitative Strukturparameter

Für die quantitative Beschreibung poröser Materialien anhand makroskopischer Eigenschaften werden insbesondere drei Arten von Parametern verwendet [1]. Sie beschreiben (a) die Ausdehnung des Porenraumes, (b) die Verteilung des Porenvolumens in Abhängigkeit von der Porengröße und (c) die Ausdehnung der Grenzfläche zwischen der Feststoffmatrix und dem Porenraum. Für die Ermittlung dieser makroskopischen Kenngrößen muß ein Probevolumen verwendet werden, daß um mehrere Größenordnungen über dem Volumen einer einzelnen Pore liegt.

2.2.1 Porosität

Als Porosität wird das Verhältnis zwischen dem Porenvolumen V_p und dem Rohvolumen $V_b = V_p + V_m$ bezeichnet, wobei V_m das Volumen der Festkörper-

Tabelle 2.1: Klassifizierung einiger herkömmlicher poröser Materialien anhand der in Abschnitt 2.1 genannten Basismodelle (nach [10])

| Modell | Material |
|--------------------------|--|
| Poren zwischen Partikeln | Ruß, Böden, poröse Gläser, Aerogel |
| Schlitzartige Poren | Graphit, Mikroporen in Eisenoxid, $\eta - Al_2O_3$ |
| Poren zwischen Zylindern | Wolframoxidgele, Zirkoniumdioxid, Papier, Filter |
| Zylindrische Kapillaren | Membranfilter |
| Tintenfaßporen | Poröse Gläser, Aktivkohle |

matrix ist.

$$P = \frac{V_p}{V_p + V_m} \quad (2.1)$$

Poröse Materialien können offene und geschlossene Poren enthalten. Offene Poren sind der Anteil des Hohlraumes, der im Vakuum von Immersionsflüssigkeiten penetriert wird bzw. mit der Atmosphäre in Kontakt steht, sei es direkt oder über andere Poren. Als geschlossene Poren wird der Anteil bezeichnet, der nicht von einer Immersionsflüssigkeit penetriert wird bzw. nicht mit der Atmosphäre in Verbindung steht [11]. Das Porenvolumen V_p ergibt sich demnach als Summe des Volumens der offenen Poren V_{po} und des Volumens der geschlossenen Poren V_{pc} .

Als Rohdichte ϱ_R wird das Verhältnis der Trockenmasse m_{tr} eines porösen Körpers zu seinem Rohvolumen bezeichnet.

$$\varrho_R = \frac{m_{tr}}{V_b} \quad (2.2)$$

Das wahre Volumen V_m (siehe auch Gleichung 2.1) eines porösen Körpers ist das vom Feststoff belegte Volumen unter Ausschluß jeder Form von Porosität. Als scheinbares Feststoffvolumen V_S wird die Summe von geschlossenen Poren und wahren Volumen V_m bezeichnet. Daraus ergibt sich die scheinbare Feststoffdichte ϱ'_S mit

$$\varrho'_S = \frac{m_{tr}}{V_S} \quad (2.3)$$

Die offene Porosität P_o wird als Quotient aus offenem Porenvolumen V_{po} und Rohvolumen V_b berechnet [12]:

$$P_o = \frac{V_{po}}{V_b} = 1 - \frac{\varrho_R}{\varrho'_S} \quad (2.4)$$

2.2.2 Porengrößenverteilung

Die Porengrößenverteilung wird ausgedrückt als funktionale Beziehung

$$dV = f(r)dr \quad (2.5)$$

wobei dV der Volumenanteil an Poren mit dem Radius zwischen r und $r + dr$ ist. Diese Definition einer Porengrößenverteilung geht von der Annahme aus, daß die Poren eine Form haben, die die Identifikation eines Radius erlaubt. Wie bereits in Abschnitt 2.1 ausgeführt, ist dies in realen Porensystemen nur selten der Fall. Die ermittelte Porengrößenverteilung eines Materials ist dann nur im Zusammenhang mit dem verwendeten geometrischen Modell für die Porenform aussagefähig.

2.2.3 Spezifische Oberfläche

Als spezifische Oberfläche S_m wird der exponierte Bereich der Festkörperoberfläche S bezogen auf die Masse an Material bezeichnet

$$S_m = S/m \quad (2.6)$$

Inwieweit der für die Oberfläche ermittelte Wert geschlossene Poren berücksichtigt, hängt dabei von der Bestimmungsmethode ab. Für reale Porensysteme findet man Werte, die bis zu $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ für spezielle Aktivkohlesorten reichen.

2.3 Eigenschaften

Viele in der Praxis bedeutsame Eigenschaften poröser Materialien, wie mechanische Stabilität, Permeabilität für Flüssigkeiten oder Wärmeleitfähigkeit, werden direkt durch den Anteil am Volumen, die Größe und die Anordnung

von Poren beeinflusst [10]. Quantitative Beziehungen, die solche Abhängigkeiten beschreiben, sind oft ungenau, während die theoretische Behandlung der Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften in starkem Maße auf vereinfachenden Annahmen über die Porengeometrie beruht [13, 14]. Es existiert eine Reihe von empirischen Beziehungen zwischen Porenstruktur und Eigenschaften, die jedoch aufgrund der großen Breite von Anwendungen für poröse Materialien nur begrenzte Allgemeingültigkeit besitzen bzw. spezielle Eigenschaften betreffen.

Mechanische Festigkeit

Für eine Reihe von porösen Materialien mit wirtschaftlicher Bedeutung wurden Zusammenhänge zwischen Porenstruktur und Festigkeit untersucht. Allgemein ist festzustellen, daß die Festigkeit mit steigender Porosität abnimmt. So erhielt Sokora [15] für Zement und Beton folgende Beziehung zwischen mechanischer Festigkeit s und Porosität P :

$$s = s_0 \cdot \exp(-bP) \quad (2.7)$$

Dabei sind s_0 und b empirisch ermittelte Faktoren, die je nach Material schwanken können.

Permeabilität und Leitfähigkeit

Permeabilität und Leitfähigkeit sind Funktionen von Porengröße und Porosität. Sie hängen ebenfalls von der Konnektivität der Poren und der sog. Tortuosity ab. Letztere ist ein Maß dafür, wie verschlungen der Weg eines Teilchens durch das Porensystem ist [16]. So wurde für verschiedene Granite eine Abhängigkeit der Permeabilität k von der Porosität P , der volumenbezogenen spezifischen Oberfläche S_V und des elektrischen Formfaktors F ermittelt [17]:

$$k = \frac{P^2}{bFS_V^2} \quad (2.8)$$

wobei b ein empirischer Faktor zwischen 2 und 3 ist, der vom geometrischen Modell für die Porenform abhängt. Der elektrische Formfaktor F kann als

Quotient

$$F = \frac{\chi_0}{\chi_{eff}} \quad (2.9)$$

ermittelt werden, wobei χ_0 die Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung ist und χ_{eff} die Leitfähigkeit des gleichen Elektrolyten innerhalb des porösen Materials. Das Archie-Gesetz [13] beschreibt die Abhängigkeit zwischen χ_{eff} und der Porosität nach

$$\chi_{eff} = \chi_0 \cdot P^m \quad (2.10)$$

wobei der Exponent m je nach Material zwischen 1.3 und 4.0 liegen kann.

2.4 Charakterisierungsverfahren

Allgemein lassen sich die Verfahren, mit denen Strukturparameter poröser Systeme ermittelt werden, in direkte und indirekte Methoden unterscheiden. Direkte Verfahren beruhen auf mikroskopischen Beobachtungen von z. B. Dünnschliffen oder ebenen Schnitten des porösen Materials. Indirekte Methoden beruhen auf der Messung makroskopischer Eigenschaften, die stark durch die Porenstruktur beeinflusst werden. Porosimetrieverfahren unterscheiden sich ebenfalls hinsichtlich der Porengrößenbereiche, für die sie sich eignen (Abbildung 2.2). Die Größe von Poren kann vom Bereich molekularer Dimensionen, wie in Zeolithen, bis zu makroskopischen Hohlräumen reichen. Daher ist keines der existierenden Verfahren universell einsetzbar, sondern jeweils für bestimmte Arten poröser Systeme geeignet.

2.4.1 Indirekte Verfahren

Indirekte Verfahren beruhen auf der experimentellen Ermittlung der Abhängigkeit zwischen zwei makroskopischen Parametern des Porensystems. Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich jedoch nicht ohne weiteres in Beziehung zur realen Form und Struktur des untersuchten Porensystems setzen. Sie können sich auch in Abhängigkeit vom Untersuchungsverfahren stark unterscheiden, so dass ein direkter Vergleich von Resultaten nur eingeschränkt möglich ist. Andererseits

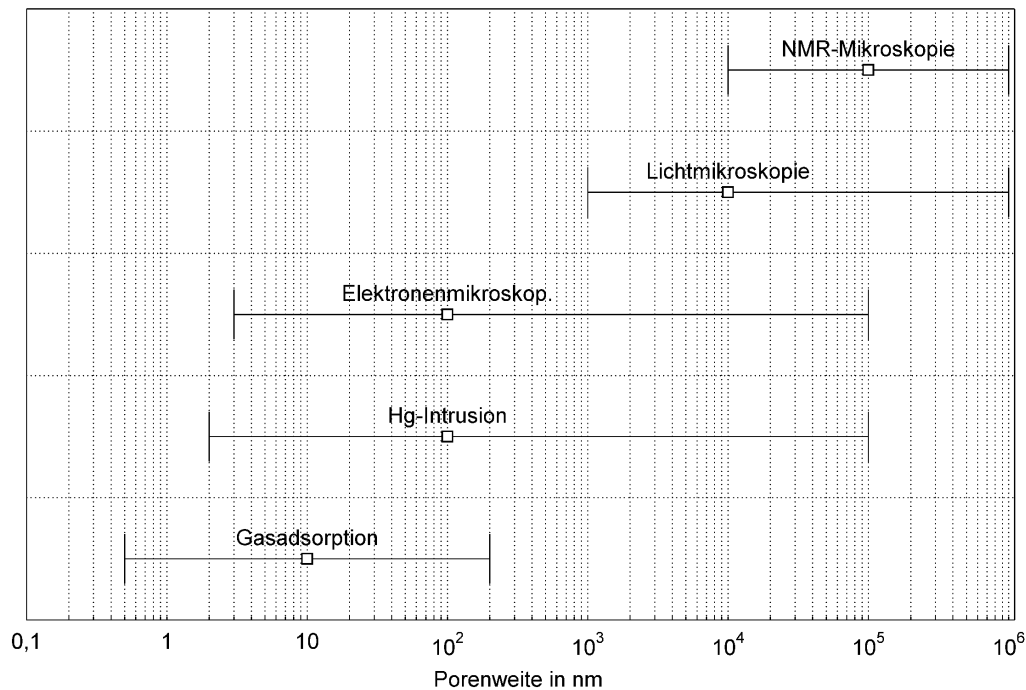


Abbildung 2.2: Porengrößenbereiche für die Anwendung verschiedener Porosimetrieverfahren (nach [4])

läßt sich leicht ein Zusammenhang zwischen den Eigenschaften des Porensystems und den ermittelten Parametern herstellen. Außerdem werden in der Praxis oft Vergleichsmessungen verwendet, bei denen für verschiedene Proben das gleiche Untersuchungsverfahren zur Charakterisierung der Porenstruktur eingesetzt wird. Die Ergebnisse solcher Vergleichsmessungen lassen sich dann unter Angabe des Meßverfahrens hinsichtlich relevanter Eigenschaften bewerten.

Dichtebestimmungen

Zur Bestimmung von Porositäten in Materialien werden insbesondere Dichtemessungen verwendet. Für verschiedene Materialsysteme sind solche Charakterisierungsverfahren in DIN-Normen geregelt [11, 12, 18, 19, 20, 21, 22]. Nach Gleichung 2.4 läßt sich die offene Porosität über die Messung der Rohdichte ϱ_R und der scheinbaren Feststoffdichte ϱ'_S ermitteln. Die Dichtebestimmungen erfolgen nach dem Archimedesprinzip durch Flüssigkeitsverdrängung. Für die Bestimmung der Rohdichte wird dabei eine Flüssigkeit verwendet, die nicht in

die Poren eindringt¹. Alternativ kann die Messung der Flüssigkeitsverdrängung erfolgen, nachdem alle Poren mit einem Harz oder Wachs gefüllt wurden. Bei geometrisch regelmäßigen Probekörpern kann die Rohdichte direkt bestimmt werden. Für die Messung der Dichte der Festkörpermatrix ϱ_S wird eine Flüssigkeit eingesetzt, die vollständig in die Poren eindringt². Gesamtporosität P und geschlossene Porosität P_c lassen sich mit ϱ'_S , ϱ_S und ϱ_R nach

$$P = 1 - \frac{\varrho_R}{\varrho_S} \quad (2.11)$$

$$P_c = \frac{\varrho_R(\varrho_S - \varrho'_S)}{\varrho_S \varrho'_S} \quad (2.12)$$

berechnen. Für die Bestimmung von ϱ_S muß das Material bei Vorhandensein geschlossener Poren in Partikelgrößen zerkleinert werden, die unterhalb der Weite der kleinsten geschlossenen Poren liegen.

Permeabilitätsmessungen

Wird eine nichtkomprimierbare Flüssigkeit mit der Viskosität μ , die den Porenraum einer porösen Materialprobe mit dem Querschnitt A sättigt, durch einen Druckgradienten $\Delta p/L$ zum Fließen gebracht, dann wird der resultierende Volumenstrom Q durch das Darcy-Gesetz gegeben:

$$Q = \frac{kA\Delta p}{\mu L} \quad (2.13)$$

Die Proportionalitätskonstante k wird als Permeabilität bezeichnet. Durch Messung des Volumenstromes in Abhängigkeit vom Druckgradienten läßt sich die Permeabilität so experimentell bestimmen und bildet ein Maß für die Durchlässigkeit des Materials für Fluide. Gleichung 2.8 in Abschnitt 2.3 ist ein Beispiel dafür, wie die Permeabilität zu einem der Porenparameter in Beziehung gebracht werden kann. Solche empirischen Beziehungen zwischen Fluidpermeabilität und anderen physikalischen Eigenschaften eines porösen Materials werden allgemein als Beziehungen nach Kozeny-Carman bezeichnet [23, 24]

¹Bei Porengrößen oberhalb von ca. $14 \mu m$ wird dafür insbesondere Quecksilber verwendet.

²Bei Vorhandensein geschlossener Poren wird dabei die scheinbare Feststoffdichte ϱ'_S ermittelt.

und haben die allgemeine Form:

$$k = Pr_H^2/c \quad (2.14)$$

wobei r_H der hydraulische Radius ist und c eine von der Porengeometrie abhängige Konstante.

Quecksilberintrusion

Die Quecksilberporosimetrie ist die wichtigste von mehreren Methoden, die auf dem Kapillarverhalten von Flüssigkeiten in Poren beruhen. Die Wechselwirkung zwischen einer Flüssigkeit und dem Festkörper wird quantitativ durch den Kontaktwinkel Θ und den Dampfdruck der Flüssigkeit auf einer ebenen Fläche des Feststoffes beschrieben. Für Kontaktwinkel kleiner als 90° wird von benetzenden Flüssigkeiten, bei größeren Kontaktwinkeln von nichtbenetzenden Flüssigkeiten gesprochen. Die mittlere Krümmung Z des Meniskus einer Flüssigkeit in einem kapillaren Zylinder mit dem Radius r ist gegeben durch:

$$Z = -2(\cos \Theta)/r \quad (2.15)$$

Die mechanische Gleichgewichtsbedingung für die gekrümmte Phasengrenzfläche eines Fluids mit der Oberflächenspannung σ wird durch die Laplace-Gleichung gegeben:

$$\Delta p = \sigma Z \quad (2.16)$$

wobei Δp der hydrostatische Druckunterschied entlang der Grenzfläche ist.

Aus den Gleichungen 2.15 und 2.16 folgt für eine nichtbenetzende Flüssigkeit wie Quecksilber eine positive Krümmung Z und damit ein höhere Druck in der Flüssigkeit gegenüber der Dampfphase. Es muß ein Überdruck angewandt werden, um die Flüssigkeit in das Porensystem zu zwingen. Nach Washburn [25] gilt für die Beziehung zwischen Porenradius r_p und Druck p :

$$r_p = -\frac{2\sigma}{p} \cos \Theta \quad (2.17)$$

In der Quecksilberporosimetrie [26] wird das poröse Material in ein Dilatometer mit einem Kapillarhals gegeben, mit Quecksilber überschichtet und steigendem

Druck ausgesetzt. Das Quecksilber wird dabei in immer kleinere Poren gepreßt. Der angewandte Druck wird nach Gleichung 2.17 in einen Porenradius umgerechnet und die integrale Verteilung der Porenradien aus der Intrusionskurve ermittelt.

Die Grenze für die erfaßbaren Porengrößen liegt bei etwa 1.8 nm, was nach Gleichung 2.17 einem Druck von ca. 415 MPa entspricht. Bei Drücken oberhalb von 30 MPa muß eine Korrektur für die Kompressibilität des Quecksilbers berücksichtigt werden. Der Kontaktwinkel Θ wird meist mit einem Wert von 140° angenommen, unterscheidet sich jedoch bei verschiedenen Materialien. Die Oberflächenspannung σ des Quecksilbers wird allgemein zwischen 480 und 487 mNm^{-1} veranschlagt. Da diese Parameter nur mit begrenzter Genauigkeit bestimmt werden können, zwischen verschiedenen Materialien variieren und die Auswertung von einem vereinfachendem Zylindermodell für die Porenform ausgeht, sind die erhaltenen Porengrößen nur als Vergleichswerte verwendbar.

Gasadsorption

Die Adsorption von Gasmolekülen an einer Festkörperoberfläche ist abhängig von Temperatur und Druck, sowie der Größe der Oberfläche. Die Brunauer-Emmett-Teller-Gleichung (BET) ergibt die adsorbierte Gasmenge n_a als Funktion des Dampfdrucks³ p :

$$n_a = \frac{n_m \cdot C \cdot p/p_0}{(1 - p/p_0)[(1 + (C - 1)p/p_0)]} \quad (2.18)$$

Dabei ist n_m die Monoschichtkapazität, die beschreibt, welche Menge des Adsorbats benötigt wird, um eine vollständige Bedeckung der Oberfläche des porösen Systems mit einer monomolekularen Schicht zu erreichen. Der Faktor C ist abhängig von den jeweiligen Adsorptionskräften, die zwischen adsorbiertem Gas und Feststoff wirken. Experimentell läßt sich n_m aus der Abhängigkeit der adsorbierten Stoffmenge vom Druck anhand der Gleichung 2.18 bestimmen [27]. Aus dem Wert für die Monoschichtkapazität läßt sich nach der

³Der Druck wird als Relativwert bezogen auf den Sättigungsdampfdruck des Gases unter Standardbedingungen p_0 verwendet.

Beziehung

$$S_m = n_m \cdot a_m \cdot N_A \quad (2.19)$$

die spezifische Oberfläche des Feststoffes ermitteln, wobei N_A die Avogadro-Konstante ist. Der verwendete Wert für den Platzbedarf eines einzelnen Adsorbatmoleküles a_m beeinflusst dabei stark den erhaltenen Absolutwert für die spezifische Oberfläche, so daß auch bei dieser Methode ein Vergleich der Ergebnisse nur unter Angabe der Meßbedingungen und Auswerteparameter erfolgen sollte.

2.4.2 Direkte Verfahren

Direkte Verfahren beruhen auf einer Abbildung des untersuchten Porensystems. Es werden also unmittelbare Informationen über die Morphologie des Porensystems erhalten. Allerdings gilt dies ohne Einschränkung nur für die visuelle Inspektion der erhaltenen Bildinformationen. Erfolgt eine weitergehende Auswertung mit z.B. einer Bildverarbeitung, wird wiederum eine bestimmte Modellannahme über die zu untersuchenden Porensysteme notwendig. Im Unterschied zu indirekten Verfahren läßt sich bei direkten Verfahren der Einfluß dieser Modellannahmen jedoch zumindestens qualitativ einschätzen, da eine Information über die reale Porenstruktur existiert. Schwieriger ist es, aus den erhaltenen Bildinformationen auf makroskopische Eigenschaften des Materials zurückzuschließen.

Stereologische Verfahren

Stereologische Verfahren beruhen auf ebenen Schnitten durch ein poröses Material, die anschließend lichtmikroskopisch oder elektronenmikroskopisch abgebildet werden. Der Kontrast zwischen Poren und Festkörpermatrix kann durch Imprägnierung mit einem Harz verstärkt werden.

Die Bestimmung der Porosität erfolgt aus dem Anteil der Porenfläche an der Gesamtfläche. Das Schnittbild kann ebenfalls mit einer Schar von Linien geprüft werden [28]. Die Porosität ergibt sich dann aus dem Verhältnis der Länge der Linienabschnitte, die in Poren liegen, zur Gesamtlänge der Linien.

Die spezifische Oberfläche S_V ⁴ kann stereologisch ermittelt werden, indem eine gerade Linie der Länge λ an zufälligen Positionen auf der Bildfläche plaziert wird [1]. Es wird dann ermittelt, wie oft die Linie die Grenzen von Poren schneidet (Schnittpunktzahl χ_{ps}) bzw. wie oft die Enden der Linie in Poren liegen (Endpunktzahl T_p). Die spezifische Oberfläche S_V kann dann aus der Chalkley-Gleichung ermittelt werden:

$$S_V = \frac{4P\chi_{ps}}{\lambda T_p} \quad (2.20)$$

Räumliche Korrelationsfunktionen

Die Analyse von Schnittbildern kann nach Blair [29] und Berryman [30, 31] mittels Korrelationsfunktionen erfolgen. Diese Korrelationsfunktionen enthalten statistische Informationen über die Wahrscheinlichkeit für bestimmte geometrische Anordnungen der Bestandteile des porösen Materials. Die räumliche Korrelationsfunktion für ein zweiphasiges Medium kann mittels einer Indikatorfunktion f definiert werden, wobei $f(\mathbf{x}) = 1$ ist, wenn \mathbf{x} im Porenraum liegt und $f(\mathbf{x}) = 0$ falls \mathbf{x} in der Festkörpermatrix liegt. Die Zwei-Punkt-Korrelationsfunktion S_2 wird definiert als die Wahrscheinlichkeit, daß von zwei Punkten mit dem Anstand r beide im Porenraum liegen und ergibt sich unter Verwendung der Indikatorfunktion $f(\mathbf{x})$ mit

$$S_2(r) = \langle f(\mathbf{x})f(\mathbf{x} + \mathbf{r}) \rangle \quad (2.21)$$

Für ein isotropes Material hängt S_2 nur vom Anstand $r = |\mathbf{r}|$ ab. Aus dieser Korrelationsfunktion lassen sich Aussagen über die spezifische Oberfläche treffen und die Permeabilität abschätzen.

⁴Die spezifische Oberfläche (engl. specific surface area) S_V ist im Gegensatz zur massenbezogenen spezifischen Oberfläche S_M (engl. specific surface) eine volumenbezogene Größe und ergibt sich als Verhältnis zwischen Oberfläche und Gesamtvolumen eines porösen Materials.

2.5 Untersuchung von Porensystemen mittels NMR

Die Untersuchung der Struktur poröser Materialien mittels Kernmagnetresonanz (NMR) ist Gegenstand umfangreicher Forschungsarbeiten. Im allgemeinen erfolgen die Untersuchungen anhand der Eigenschaften einer Immersionsflüssigkeit, mit der die offenen Poren eines Materials gefüllt werden. Es existieren dazu verschiedene Ansätze, die sich ähnlich wie in Abschnitt 2.4 gezeigt, in direkte und indirekte Verfahren unterteilen lassen (Tabelle 2.2). Zusätzlich unterscheiden sich die Verfahren darin, ob sie die zur Porencharakterisierung verwendeten Parameter orts aufgelöst ermitteln oder als Mittelung über das gesamte Probenvolumen. Die theoretischen Grundlagen der NMR-Messungen werden in Abschnitt 3.1 näher erläutert.

Tabelle 2.2: Verschiedene Verfahren zur Untersuchung poröser Materialien mittels NMR

| Direkte Verfahren | Indirekte Verfahren |
|---|---|
| NMR-mikroskopische Darstellung des Porensystems | Relaxationszeitmessungen |
| Orts aufgelöste Messung von Flußgeschwindigkeiten | Diffusionsmessungen mit Gradientenpulsen |
| | Porengewichtete NMR-Spektroskopie |
| | Parametergewichtete indirekte Abbildung poröser Systeme |

2.5.1 Relaxationszeitmessungen

Die Anwendung der NMR-Relaxationszeitmessungen als Untersuchungsmittel für die Porenstruktur hat umfangreiches Interesse gefunden. Es existiert eine Reihe von Arbeiten, die sich mit diesem Thema beschäftigen [32, 33, 34, 35, 36]. Bei diesen Untersuchungen wird mit geeigneten Pulssequenzen die longitudinale oder transversale Relaxationszeit einer in die Poren eingebrachten Flüssigkeit gemessen. Die Ermittlung einer Porengrößenverteilung beruht auf der Theorie von Brownstein und Tarr [37]. Das BT-Modell geht davon aus, daß die

Relaxationszeiten der Protonen der Immersionsflüssigkeit innerhalb der Pore abhängen von:

1. der Relaxationszeit der reinen Flüssigkeit T_B
2. einer beschleunigten Relaxation der Flüssigkeit an der Oberfläche des Porenraumes
3. der Selbstdiffusion der Flüssigkeit innerhalb der Pore

Für die Ermittlung einer Porengrößenverteilung auf der Basis eines Kugelmodells werden zusätzliche Annahmen notwendig:

1. Die Poren werden als kugelförmig mit einem Radius r angenommen.
2. Die Porenoberfläche weist einen konstanten Verstärkungsfaktor ρ für die Relaxation auf.
3. Die Poren sind durch wesentlich kleinere Engstellen verbunden, so dass die Flüssigkeit in den Poren als magnetisch isoliert betrachtet werden kann.

Mit diesen Annahmen ergibt sich für ein poröses System ein multiexponentieller Verlauf der experimentell ermittelten Datenpunkte bei Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit (T_1) bzw. der Spin-Spin-Relaxationszeit (T_2). Die Flüssigkeit in jeder Pore i hat eine individuelle Relaxationszeit T_i , die linear vom Verhältnis der Oberfläche zum Volumen (s/v) abhängt. Dabei kann T_i der jeweiligen longitudinalen Relaxationszeit T_1 oder transversalen Relaxationszeit T_2 in der betrachteten Pore entsprechen. Für die i -te Pore gilt:

$$\frac{1}{T_i} = \frac{1}{T_B} + \left(\frac{s}{v}\right)_i \cdot \rho \quad (2.22)$$

Verschiedene numerische Algorithmen sind verwendet worden, um den multiexponentiellen Verlauf der Datenpunkte in eine Verteilung von Relaxationszeiten zu konvertieren [38, 39]. Im allgemeinen wird eine Anzahl M exponentieller Komponenten angenommen, deren Summe den Verlauf des Magnetisierungsabfalls $y(t)$ wiedergeben soll:

$$y(t) = \sum_{i=1}^M p_i \exp(-t/T_i) \quad (2.23)$$

Die Parameter p_i geben den Anteil am Porenvolumen mit der Relaxationszeit T_i wieder. Die Ermittlung der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten hängt vom verwendeten Algorithmus, der Anzahl der angenommenen Komponenten sowie deren Startwerten ab und kann daher eine Reihe verschiedener Lösungen liefern [38]. Die Umrechnung der erhaltenen Verteilung von Relaxationszeiten in eine Porengrößenverteilung hängt zudem in kritischer Weise vom verwendeten Wert für die Relaxationsstärke ρ ab. Letzterer ist nicht direkt, sondern nur indirekt über Methoden wie Gasadsorptionsmessungen zugänglich [32].

Nach Mendelson [40] wird bei den Messungen an porösen Materialien nur eine einzelne Relaxationszeit erhalten. Unter der Bedingung einer schnellen Diffusion ist diese Relaxationszeit proportional zum Verhältnis s/v . Bei langsamerer Diffusion hängt die Relaxationszeit von einer abstrakten Porendimension ab, die sich jedoch nicht direkt zur Porengeometrie in Beziehung setzen läßt.

Nach Kleinberg et al. [41] sind in verschiedenen experimentellen Untersuchungen an Sandsteinen, Kalksteinen, Keramiken und porösen Gläsern die Verteilungen der Relaxationszeiten ermittelt und in Beziehung zur Porenstruktur gesetzt worden. Es wurden Vergleiche zwischen Relaxationszeiten und Hg-Intrusionsmessungen angestellt [42]. Laganas et al. [43] untersuchten die Verteilung der longitudinalen Relaxationszeiten während der Härtung von Zement. Hills et al. [44] ermittelten die Verteilung von longitudinalen und transversalen Relaxationszeiten von Wasser in Packungen monodisperser Glaskugeln und leiteten damit aus den bekannten Porengrößen Werte für die Relaxationsstärke ρ ab.

2.5.2 Diffusionsmessungen

Die Feldgradientenpuls-NMR (PFG-NMR) hat große Beachtung für die Untersuchung der Eigenschaften poröser Materialien gefunden [45]. Bei diesem Verfahren wird der Einfluß externer Magnetfeldgradienten auf die Kernspins der Flüssigkeit untersucht, mit der das Porensystem gefüllt ist. Effekte, die durch inkohärente Bewegungen wie Dispersion oder Diffusion verursacht werden, lassen sich von denen unterscheiden, die von kohärenten Bewegungen wie einem Fluß herrühren [46].

Die Signalamplitude des PFG-NMR-Spinechosignals M ist abhängig vom Gradientenvektor \mathbf{k} und der Zeit t , während der der betrachtete Bewegungsprozeß stattfindet [47, 48, 49]. Der Gradientenvektor $\mathbf{k} = \gamma\sigma g$ läßt sich durch die Stärke des Feldgradienten g und seine Dauer σ verändern⁵. Bei kleinen Werten von \mathbf{k} [50], folgt die Magnetisierung der Beziehung

$$\ln[M(\mathbf{k}, t)] = \ln[M(0, t)] - \mathbf{k}^2 D(t)t \quad (2.24)$$

Der Diffusionskoeffizient D_0 der reinen Flüssigkeitsphase außerhalb des Porensystems ist unabhängig von der Zeit. In Systemen mit verbundenen Poren dagegen, nimmt der Wert des Diffusionskoeffizienten mit der Zeit ab und erreicht einen endlichen Grenzwert D_∞ . Ursache dafür ist die Tatsache, daß die diffundierenden Moleküle bei langen Beobachtungszeiten die Konnektivität des Porenraumes sondieren. Der effektive Diffusionskoeffizient wird dann durch die Tortuosity T des Porensystems bestimmt [51, 52]:

$$\frac{1}{T} = \frac{D_\infty}{D_0} \quad (2.25)$$

Bei Vorhandensein einer heterogenen Porengrößenverteilung, wie in bestimmten Gesteinen, können die Flüssigkeitsmoleküle innerhalb des Meßintervalls nicht ein repräsentatives Volumen des Porenraumes sondieren [53], wodurch eine Bestimmung der Tortuosity verhindert wird.

2.5.3 Porengewichtete NMR-Spektroskopie

Die Adsorption von Gasen oder Flüssigkeiten an der Oberfläche poröser Systeme ist Gegenstand mehrerer NMR-Untersuchungen gewesen. Als besonders geeignet hat sich die Verwendung von Xenon erwiesen, da dessen große Elektronenhülle leicht polarisierbar ist. Die chemische Verschiebung von adsorbiertem ^{129}Xe ist daher stark abhängig von der physikalischen Umgebung, in der die Adsorption erfolgt [54]. So untersuchten Springel-Huet et al. den Einfluß der Menge an adsorbiertem Xenon auf dessen chemische Verschiebung in verschiedenen Zeolithen [55] und leiteten daraus Aussagen über die Porenstruktur ab.

⁵Die Variable γ bezeichnet das gyromagnetische Verhältnis (siehe Abschnitt 3.1).

Drago et al. [56] untersuchten die Adsorption unterschiedlicher Konzentrationen verschiedener Lösungsmittel an einem Ionenaustauscher mittels hochauflösender NMR-Spektroskopie. Die Spektren der Substanzen, die an den Porenwänden des Ionenaustauschers adsorbiert wurden, zeigten mehrere Maxima mit veränderten chemischen Verschiebungen. Die Lage der Maxima änderte sich mit der Konzentration, wobei die Veränderung der chemischen Verschiebung auf elektronische Einflüsse durch die Wechselwirkung mit der Porenwand zurückgeführt wurde. Mittels einer Peakanalyse wurden die Spektren als Summe von vier Komponenten interpretiert, denen unterschiedliche Porengrößenbereiche zugeordnet wurden, in denen das Lösungsmittel adsorbiert vorlag.

2.5.4 NMR-Bildgebung an porösen Materialien

Die NMR-Mikroskopie erlaubt die räumlich aufgelöste Messung aller Informationen, die durch die NMR zugänglich sind, an Flüssigkeiten, die sich in einem Porensystem befinden. Im Gegensatz zu anderen bildgebenden Verfahren erlaubt sie, die Wechselwirkung zwischen Porenstruktur einerseits und lokaler Dichte bzw. Transporteigenschaften von Fluiden andererseits zu untersuchen [57]. Der Bildkontrast kann, je nach verwendeter Pulssequenz, durch verschiedene Parameter wie die Spindichte der Intrusionsflüssigkeit, chemische Verschiebung, unterschiedliche Relaxationszeiten sowie Diffusions- und Flußgeschwindigkeiten bestimmt werden [8]. Die NMR-Bildgebung ist deshalb in unterschiedlicher Weise für die Untersuchung poröser Materialien eingesetzt worden, wobei sowohl die Struktur des Porenraumes selbst, als auch die Eigenschaften von Intrusionsmedien innerhalb des Porensystems untersucht wurden. Im wesentlichen lassen sich folgende Anwendungsbereiche unterscheiden, die sich jedoch nicht immer scharf voneinander abgrenzen lassen:

1. direkte Abbildung des Porenraumes (räumliche Auflösung unterhalb der Porengröße)
2. orts aufgelöste Messung von Flußgeschwindigkeiten
3. parametergewichtete indirekte Abbildung des porösen Materials (räumliche Auflösung oberhalb der Porengröße)

Baldwin et al. [2] untersuchten die Möglichkeit einer direkten Darstellung des Porenraumes am Beispiel von Glaskugelpackungen, die mit Wasser gefüllt wurden. Die Abbildung der Poren erfolgte mittels einer dreidimensionalen Spin-Echo-Sequenz. Aus den erhaltenen Daten wurde mit Hilfe einer Bildverarbeitung, die den Porenraum in einzelne Poren zerlegte, und zum anderen das morphologische Skelett des Porenraumes ermittelte, eine quantitative Charakterisierung vorgenommen. Die einzelnen Poren wurden anhand eines Radius charakterisiert, der als mittlerer Abstand der Bildpunkte innerhalb der Pore von deren Schwerpunkt definiert wurde. Desweiteren wurde die so erhaltene Porengrößenverteilung hinsichtlich fraktaler Eigenschaften untersucht.

Eine Reihe von Arbeiten beschäftigte sich mit der Untersuchung von Transportprozessen innerhalb poröser Systeme [58]. Nesbitt et al. [59] nutzten eine flußsensitive Spin-Echo-Sequenz um die Verteilung von Fließgeschwindigkeiten in einem Modellsystem aus Glaskugeln zu untersuchen. Dabei wurden die ermittelten Fließgeschwindigkeiten anhand einer Referenzkapillare mit bekanntem Fluß verifiziert. Ähnliche Experimente wurden von Feinauer et al. [60] unternommen, wobei die Quantifizierung der erhaltenen Fließgeschwindigkeiten durch eine Korrektur verbessert wurde, die speziell Voxel berücksichtigte, die nur teilweise zum Porenraum gehörten. In mehreren Arbeiten untersuchte die Gruppe um Kimmich und Müller [61, 62, 63, 64, 6] die räumliche Verteilung von Spindichte und Fließgeschwindigkeiten in verschiedenen Modellsystemen und hochporösen Materialien. Die Porensysteme wurden anhand eines Perkulationsmodelles charakterisiert. Die daraus ermittelten Perkulationspfade wurden mit den experimentellen Ergebnissen der Flußmessungen verglichen und dabei eine Übereinstimmung mit den Bereichen größter Fließgeschwindigkeiten gefunden (Abbildung 2.3). Der Zusammenhang zwischen volumengemittelter Fließgeschwindigkeit und Radius des Probevolumens wurde anhand einer Exponentialfunktion beschrieben.

Die NMR-Mikroskopie ist auch genutzt worden, um die unterschiedliche Verteilung von Flüssigkeitsphasen in Porensystemen zu untersuchen. Sarkar et al. [65] nutzten Lithium-7 und Fluor-19 als NMR-aktive Isotope, um die Verteilung von Lithiumsalzlösungen bzw. Trifluortoluen in Sandsteinen zu verfolgen. Nach

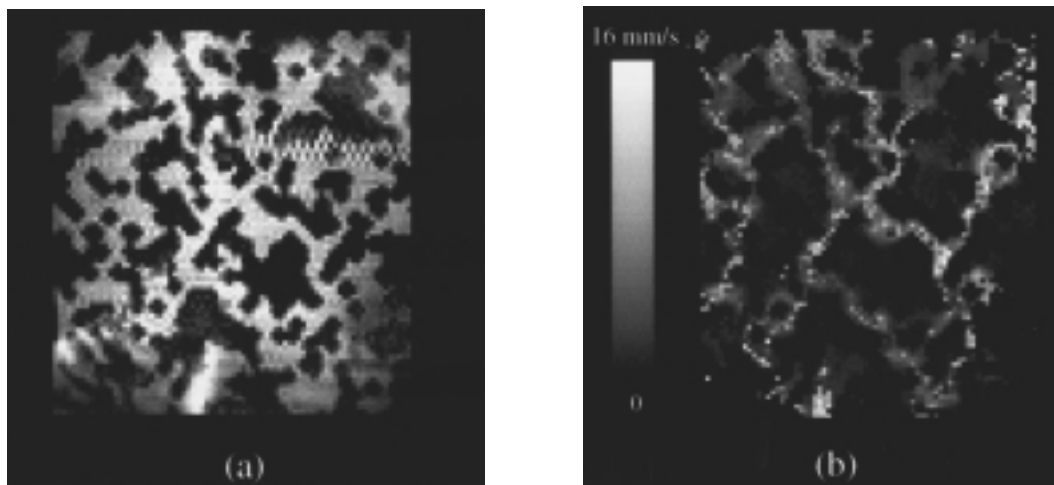


Abbildung 2.3: Bilder der Spindichte und der Flußgeschwindigkeiten in einem wassergefüllten Porenraum. Die räumliche Auflösung betrug $300\ \mu\text{m}$ und die Bildgröße $38,4\ \text{mm}$ in jeder Raumrichtung. (a) Spindichtebild eines zweidimensionalen Modellporensystems, das mit Wasser gefüllt ist. (b) Geschwindigkeitsverteilung für Wasser, daß sich durch dieses Objekt bewegt, die bevorzugten Pfade für den Fluß sind zu erkennen (Abbildung entnommen aus [6]).

Dereppe [66] beeinflusst insbesondere die transversale Relaxationszeit T_2 die Möglichkeit, eine verschiebungselektive Bildgebung zu erreichen. Am Beispiel eines Öl-Wasser-Gemisches in einer porösen Gesteinsprobe wurde in dieser Arbeit die Möglichkeit gezeigt, selektive Bilder der unterschiedlichen Spezies zu erhalten. Für den Fall, daß durch ungünstige Relaxationszeiten die Signale der Substanzen im Spektrum nicht ausreichend getrennt sind, schlugen Horsfield et al. [67] ein Modell vor, welches mit Hilfe der bekannten chemischen Verschiebungen der vorhandenen Komponenten substanzspezifische Bilder errechnet. Durch Variation der Echozeiten erhielten Randall et al. [68] verschiebungsgewichtete Bilder von Wasser-Bitumen-Gemischen. Die Messungen wurden an Emulsionen der beiden Substanzen, sowie an Gemischen in Glaskugelpackungen durchgeführt.

Relaxationszeitgewichtete NMR-Mikroskopieaufnahmen poröser Systeme sind für unterschiedliche Zwecke genutzt worden. So untersuchten Papavassiliou et al. [5] die Diffusion von freiem Wasser in härtendem Zement. Das freie Wasser konnte dabei anhand der längeren transversalen Relaxationszeit von gebundenem Wasser unterschieden werden. Für die Untersuchung von Proben mit sehr kurzen T_2 -Zeiten empfahlen Beyea et al. [69] die SPI-Methode (Single

Point Imaging) als besonders geeignet. Die gleiche Gruppe verwendete die SPI-Messung zum Studium des Auftauprozesses an gefrorenen Betonproben.

Kapitel 3

NMR-Mikroskopie poröser Materialien

3.1 Grundlagen der NMR-Mikroskopie

Seit der Entdeckung des Phänomens der Kernmagnetresonanz (NMR) durch die Gruppen von Bloch und Purcell im Jahre 1945 [70, 71] ist die Popularität der NMR-Technik immer weiter gestiegen. Die Hauptanwendung der NMR lag in den darauffolgenden Jahrzehnten hauptsächlich im Bereich der Strukturaufklärung. Erst 1973 wurde die Kernmagnetresonanz durch Lauterbur [72] und Mansfield [73, 74] für die Bildgebung eingesetzt. Damit war die NMR-Bildgebung, auch als Magnetic Resonance Imaging (MRI) oder Magnetresonanztomographie (MRT) bezeichnet, geboren. Diese Technik fand in den folgenden Jahren besonders durch ihre medizinisch-diagnostischen Möglichkeiten ein breites Interesse.

Durch Verbesserungen in den Geräteausstattungen konnte im Verlaufe der achtziger Jahre die erreichbare räumliche Auflösung in der NMR-Bildgebung deutlich gesteigert werden [75, 76]. Insbesondere durch neue Gradientenspulen, die lineare und stärkere Magnetfeldgradienten lieferten und den Einsatz von Hochfeldspektrometern konnten nun Objekte mit einer Auflösung im Mikrometerbereich abgebildet werden. Für diese Verfahren wurde der Begriff der NMR-Mikroskopie eingeführt [77].

3.1.1 Bildgebung

Ortsinformation

Für eine bildliche Darstellung der Verteilung des untersuchten Kerns ist es notwendig, das NMR-Signal mit einer Ortsinformation zu kodieren. Betrachtet man eine Probe mit Protonen in einer gleichen chemischen Umgebung (z.B. in Wassermolekülen), die sich in einem homogenen Magnetfeld befinden, so weisen alle Wasserstoffkerne die gleiche Resonanzfrequenz ω auf, die nach der Larmorgleichung

$$\omega = \gamma B_0 \quad (3.1)$$

von der Stärke des äußeren, statischen Magnetfeldes B_0 und dem gyromagnetischen Verhältnisses des beobachteten Kernes γ abhängt. Sie sind daher hinsichtlich ihrer räumlichen Position nicht unterscheidbar.

Die Kodierung einer Ortsinformation wird durch ein zusätzliches Gradientenfeld $\mathbf{G}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ ermöglicht, das die lokale Magnetfeldstärke $\mathbf{B}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ verändert:

$$\mathbf{B}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = \mathbf{B}_0 + \mathbf{G}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \quad (3.2)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = \mathbf{B}_0 + \mathbf{g}\mathbf{r} \quad (3.3)$$

Der Gradient \mathbf{g} beschreibt die Änderung der Gradientenfeldkomponente, die parallel entlang \mathbf{B}_0 gerichtet ist, entlang der drei Raumrichtungen. Die Größe \mathbf{r} ist der Ortsvektor für die jeweils betrachtete Position. Aus der Gleichung 3.3 ergibt sich mit der Resonanzbedingung 3.1 eine ortsabhängige Resonanzfrequenz $\omega(\mathbf{r})$:

$$\omega(\mathbf{r}) = \gamma(\mathbf{B}_0 + \mathbf{g}\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

Konjugierte Fouriertransformpaare

Man betrachtet die Kernspins an der Position \mathbf{r} in der Probe, die ein Volumenelement dV besetzen. Ist die lokale Spindichte mit $\rho(\mathbf{r})$ gegeben, dann befinden

sich $\rho(\mathbf{r})dV$ Kernspins in diesem Volumenelement. Für das NMR-Signal aus diesem Volumen gilt:

$$dS(\mathbf{g}, t) \propto \rho(\mathbf{r})dV \exp[i\omega(\mathbf{r})t]. \quad (3.5)$$

Vernachlässigt man zur Vereinfachung die Proportionalitätskonstante, so ergibt sich:

$$dS(\mathbf{g}, t) = \rho(\mathbf{r})dV \exp[i(\gamma\mathbf{B}_0 + \gamma\mathbf{g}\mathbf{r})t]. \quad (3.6)$$

Gleichung 3.6 berücksichtigt nicht die Signalabnahme durch die transversale Relaxation, d.h. die Dephasierung der transversalen Magnetisierung soll wesentlich schneller durch den Einfluß des Gradienten erfolgen, als durch Relaxation oder Magnetfeldinhomogenitäten. Wird die Messung des NMR-Signals außerdem On-Resonance durchgeführt, so kann der Term $\gamma\mathbf{B}_0$ aus Gleichung 3.6 vernachlässigt werden und die integrierte Signalamplitude ergibt sich nach:

$$S(t) = \int \int \int \rho(\mathbf{r}) \exp[i\gamma\mathbf{g}\mathbf{r}t] d\mathbf{r} \quad (3.7)$$

wobei $d\mathbf{r}$ die Integration über das Gesamtvolumen repräsentiert [78]. Von Mansfield [73] wurde das Konzept eines reziproken Raumvektors \mathbf{k} , gegeben durch:

$$\mathbf{k} = (2\pi)^{-1}\gamma\mathbf{g}t \quad (3.8)$$

eingeführt. Dieser Vektor hat die Einheit eines reziproken Raumes. Der \mathbf{k} -Raum kann durchquert werden, indem man entweder die Zeit oder die Gradientenstärke variiert. Die Richtung, in der die Durchquerung erfolgt, wird jedoch durch die Richtung des Gradienten \mathbf{g} bestimmt.

Unter Berücksichtigung des Konzeptes des \mathbf{k} -Raumes, ergibt sich das NMR-Signal nach:

$$S(\mathbf{k}) = \int \int \int \rho(\mathbf{r}) \exp[i2\pi\mathbf{k}\mathbf{r}t] d\mathbf{r}. \quad (3.9)$$

Durch eine Fouriertransformation kann daraus die ortsabhängige Spindichte erhalten werden:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \int \int S(\mathbf{k}) \exp[-i2\pi\mathbf{k}\mathbf{r}t] d\mathbf{k}. \quad (3.10)$$

3.1.2 Grenzen der Auflösung

Für die direkte Ermittlung quantitativer Porenparameter aus den dreidimensionalen NMR-Mikroskopiebildern ist es erforderlich, daß die erreichbare räumliche Auflösung unterhalb der kleinsten Porendimensionen des untersuchten Materials liegt.

Die Grenze dieser erreichbaren räumlichen Auflösung beeinflußt also wesentlich die Auswahl an porösen Materialien, die für eine Charakterisierung mittels der NMR-Mikroskopie geeignet sind. Im folgenden werden kurz die wichtigsten Faktoren erläutert, die einen Einfluß auf diese Grenze haben.

Signal-Rausch-Verhältnis

Das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) stellt eine fundamentale Begrenzung der Auflösung in der NMR-Mikroskopie dar [78], da die Größe des aus einem bestimmten Volumenelement erhaltenen Signals mit der Voxelgröße stark abnimmt. Mansfield und Morris [79] zeigten, daß die Aufnahmezeit in Abhängigkeit von der Größe der Volumenelemente $(\Delta x)^3$ gegeben wird durch:

$$t = \left(\frac{\rho_0}{\sigma_f} \right)^2 a^2 \left(\frac{T_1}{T_2} \right) \frac{2.8 \cdot 10^{-15}}{f^{7/2}} \left(\frac{1}{\Delta x} \right)^6. \quad (3.11)$$

Dabei steht (ρ_0/σ_f) für das angestrebte Signal-Rausch-Verhältnis, a ist der Radius der verwendeten RF-Spule und f die Spektrometerfrequenz in MHz. Aus der Gleichung 3.11 wird deutlich, daß die Aufnahmezeit bei einer Halbierung der Voxelgröße auf das 64-fache steigt, wenn das gleiche Signal-Rausch-Verhältnis erreicht werden soll. Diese Abhängigkeit der Meßzeit von der sechsten Potenz der räumlichen Auflösung $(1/\Delta x)$ stellt eine Schranke dar, die auch durch mehrfache Signalakkumulationen nur bedingt zu besseren Werten verschoben werden kann.

Wichtigste Quellen für das Rauschen in NMR-Mikroskopiemessungen sind die RF-Empfangsspulen und die Vorverstärker. Eine Möglichkeit zur Reduktion des Rauschens ist die Verwendung supraleitender RF-Spulen. So untersuchten z.B. Black et al. [80] die Verwendung von Hochtemperatursupraleitern ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) als Spulenmaterial und fanden eine Verbesserung des SNR um

den Faktor 30. Für einen breiteren Einsatz zeigte sich diese Technik jedoch als nicht geeignet, da diese Spulenkonstruktion nur eine begrenzte Empfängerbandbreite ermöglichte und eine nichtlineare Übertragung bei intensiven Signalen erfolgte.

Linienbreite des NMR-Signals

Ein weiterer Faktor, der die Grenze der erreichbaren räumlichen Auflösung beeinflusst, ist die Linienbreite des NMR-Signals der untersuchten Probe. Bei der Untersuchung von porösen Materialien mittels der ^1H -NMR-mikroskopischen Abbildung einer Intrusionsflüssigkeit, führt der Einfluß der Porenmatrix zu einer Verringerung der Magnetfeldhomogenität und zu verkürzten Relaxationszeiten der Protonen. Dadurch wird die Linienbreite $\Delta\nu_{1/2}$ des NMR-Signals vergrößert. Die effektive transversale Relaxationszeit T_2^* wird als wichtiger Parameter zur Beschreibung der Eigenschaften der NMR-mikroskopisch beobachteten Kernspezies verwendet und ergibt sich aus der Linienbreite nach

$$T_2^* = \frac{1}{\pi \cdot \Delta\nu_{1/2}} \quad (3.12)$$

Für eine korrekte räumliche Auflösung zweier benachbarter Pixel, müssen die in ihnen enthaltenen Spins ausreichend große Unterschiede in ihren Resonanzfrequenzen aufweisen. Allgemein gilt, daß die Frequenzaufspaltung, welche durch den Magnetfeldgradienten bewirkt wird, größer sein sollte, als die Halbwertsbreite des NMR-Signals. Unter Berücksichtigung dieses Kriteriums ergibt sich die optimale Empfängerbandbreite SW aus der Anzahl der aufgenommenen Datenpunkte N und der Linienbreite des NMR-Signals der Intrusionsflüssigkeit:

$$SW = N \cdot \Delta\nu_{1/2} = \frac{N}{\pi \cdot T_2^*} \quad (3.13)$$

Für Proben mit großen Linienbreiten wird dadurch die räumliche Auflösung beschränkt, da zum einen der maximal möglichen Empfängerbandbreite und zum anderen der maximal möglichen Gradientenstärke durch gerätechnische Bedingungen Grenzen gesetzt sind.

Diffusion

Während der Dauer einer einzelnen Pulsfolge bei einer NMR-Mikroskopiemessung unterliegen insbesondere in Flüssigkeiten die Moleküle einer Eigendiffusion durch Brownsche Molekularbewegungen. Die Diffusion der Kernspins in Gegenwart eines Magnetfeldgradienten führt zu einer Dephasierung der transversalen Magnetisierung und führt damit zu einer Signalschwächung bei Spin-Echo-Sequenzen und zu einer Linienverbreiterung während des Lesegradienten. Die mittlere eindimensionale Entfernung Δx , die die Moleküle einer Flüssigkeit mit dem Diffusionskoeffizienten D in der Zeit t diffundieren, beträgt:

$$\Delta x = \sqrt{2Dt} \quad (3.14)$$

Nimmt man für t eine Größe von 5 ms an¹, dann ergibt z.B. für Wasser mit einem Diffusionskoeffizienten von ca. $2 \cdot 10^{-9}$ m²/s eine Diffusionslänge von 4,5 μ m. Diese Distanz liegt deutlich unterhalb der in der NMR-Mikroskopie verwendeten Voxelgrößen, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die Diffusion in den durchgeführten Experimenten kaum zu einer Verringerung der Auflösung führte.

¹Diese Zeit entspricht ungefähr den für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen verwendeten Echozeiten

3.2 Probenvorbereitung

3.2.1 Auswahl an Materialien

Bei der Auswahl geeigneter poröser Materialien, die mittels NMR-mikroskopischer Untersuchungen charakterisiert werden sollten, mußten verschiedene Anforderungen berücksichtigt werden. Diese rühren zum einen aus den meßtechnischen Gegebenheiten bei NMR-Mikroskopieexperimenten und zum anderen aus dem methodischen Ansatz der Untersuchung her.

Ziel der NMR-mikroskopischen Experimente war eine direkte Abbildung des Porenraumes in geeigneten Materialien. Da die Grenzen der räumlichen Auflösung bei dreidimensionalen NMR-Mikroskopieaufnahmen in der Größenordnung einer Voxelabmessung von 10 bis 20 μm liegt, wurde nach geeigneten Systemen gesucht, deren Porengrößen im Bereich oberhalb von 10 μm lagen. Die Verteilung der in einem Material auftretenden Porengrößen sollte sich nicht über mehrere Größenordnungen erstrecken, da eine gleichzeitige Erfassung sehr kleiner Poren neben großen Poren bei der begrenzten Digitalisierung der NMR-Mikroskopieaufnahmen nicht möglich war. Gleichzeitig sollten verschiedene Varianten des gleichen Materialsystems, die sich hinsichtlich ihrer Porengrößen unterschieden, erhältlich sein. Aus meßtechnischen Gründen war die Auswahl der Materialien auf nichtmetallische Werkstoffe beschränkt², die eine ausreichende Stabilität für eine mechanische Bearbeitung aufweisen sollten.

Im folgenden sind die wichtigsten Kriterien, nach denen die Auswahl der Modellsysteme erfolgte, noch einmal zusammengefaßt:

1. Porengrößen oberhalb von 10 μm mit homogener Verteilung
2. überwiegender Anteil von offenen Poren
3. Verfügbarkeit in verschiedenen Porengrößenvarianten
4. nichtmetallische Werkstoffe mit ausreichender mechanischer Stabilität.

²Hier spielen zwei Aspekte eine Rolle: Die Störung der Magnetfeldhomogenität durch Metalle mit magnetischen Eigenschaften und die Abschirmung der Radiofrequenzstrahlung durch metallische Leiter.

Unter Berücksichtigung dieser Kriterien zeigten sich insbesondere zwei Arten von porösen Materialien als geeignet, um daran die NMR-mikroskopische Charakterisierung von Porensystemen modellhaft zu untersuchen: Glasfilter und Sinterplatten aus Polyethylen.

Bei den Glasfiltern handelte es sich um poröse Frittenmaterialien aus Duran[®]-Borosilikatglas von den Schott Glaswerken. Diese Filtermaterialien werden für verschiedene analytische Zwecke eingesetzt und sind in mehreren Varianten erhältlich. Die Glasfilter sind entsprechend ihrer Porenweiten in Porositätsklassen von 0 bis 5 eingeteilt. Die Herstellung erfolgt in einem Sinterprozeß, bei dem Glaskugeln jeweils unterschiedlicher Größenbereiche als Ausgangsstoff verwendet werden. Die Länge des Sinterprozesses und die Höhe der Sintertemperatur beeinflussen dabei die Gesamtporosität und den Anteil der offenen Poren im erhaltenen Filtermaterial. Tabelle 3.1 gibt die Porositätsbereiche der Glasfilter und ihre Hauptanwendungsgebiete an. Die Messung der Porenweiten erfolgte nach Herstellerangaben mittels des Blasendruckverfahrens nach Bechhold, das in der Literatur beschrieben ist [81]. Anhand der Porengrößen wurden von den Glasfiltern die Porositätsklassen von 0 bis 3 für die NMR-mikroskopischen Untersuchungen ausgewählt.

Als weiteres Materialsystem neben den Glasfiltern wurden Sintermaterialien aus Polyethylen untersucht, die von der Fa. Reichelt Chemietechnik bezogen wurden. Die Herstellung dieses porösen Materials, das insbesondere für Filter in biotechnologischen Anwendungen eingesetzt wird, erfolgt mittels eines Sinterprozesses aus einem PE-Granulat. Insbesondere wurden Proben aus UHMW-PE (Ultra High Molecular Weight Polyethylen) mit einem Nennwert für die Porenweite von 20 μm und aus HD-PE (High Density Polyethylen) mit angegebenen Porenweiten von 40 bzw. 80 μm untersucht. Die Angaben zu den Porengrößen der PE-Sintermaterialien wurden laut Hersteller anhand von Verfahrensparametern beim thermischen Pressen des Granulats bestimmt.

Tabelle 3.1: Porositätsklassen verschiedener Glasfilter (Fa. Schott, Duran[®]-Glas)

| Porositätsklasse | Nennwerte der max. Porenweite in μm | Anwendungen |
|------------------|--|---|
| 0 | 160 - 250 | Gasverteilung, Filtration gröbster Niederschläge |
| 1 | 100 - 160 | Filtration grober Niederschläge, grobe Gasfilter |
| 2 | 40 - 100 | Präparative Feinfiltration |
| 3 | 16 - 40 | Analytische Filtration (mittelfeine Niederschläge), feine Gasfilter |
| 4 | 10 - 16 | Analytische Filtration (für feine Niederschläge) |
| 5 | 1,0 - 1,6 | Feinstfiltration |

3.2.2 Auswahl der Intrusionsflüssigkeiten

Eigenschaften von Intrusionsflüssigkeiten

Die dreidimensionale Abbildung des Porenraumes in den untersuchten Proben, sollte über die NMR-mikroskopische Darstellung der Verteilung einer Intrusionsflüssigkeit innerhalb des porösen Materials erfolgen. Aufgrund ihres hohen gyromagnetischen Momentes ist die Verwendung von Protonen als zu beobachtende Kernspins aus Gründen der Empfindlichkeit besonders vorteilhaft. Die zu verwendenden Intrusionsflüssigkeiten sollten aus experimentellen Gründen bestimmte Eigenschaften aufweisen:

- ausreichend hoher Siedepunkt
- hohe Dichte an chemisch äquivalenten Protonen
- kurze longitudinale und ausreichend lange transversale Relaxationszeit
- geringes Löse- und Quellvermögen gegenüber der Festkörpermatrix
- gute Benetzbarkeit für die Porenoberfläche

Die Intrusionsflüssigkeit sollte einen hohen Siedepunkt aufweisen, um einen Verdampfungsverlust während der Probenvorbereitung und der Messung zu vermeiden. Außerdem ließ sich wegen des geringeren Dampfdrucks bei Raumtemperatur, den Flüssigkeiten mit hohen Siedepunkten aufweisen, ein besseres Vakuum während der Flüssigkeitsintrusion erreichen.

Die verwendeten Intrusionsflüssigkeiten sollten nur eine Sorte an chemisch äquivalenten Protonen enthalten, um Artefakte in den Mikroskopieaufnahmen durch Effekte der chemischen Verschiebung zu vermeiden. Gleichzeitig sollte aus Empfindlichkeitsgründen eine möglichst hohe Anzahl an Protonen pro Volumenelement der Intrusionsflüssigkeit vorhanden sein, d.h. die Protonen sollten einen möglichst hohen Anteil am Molekulargewicht der jeweiligen Substanz aufweisen.

Die longitudinalen und transversalen Relaxationszeiten der Intrusionsflüssigkeit beeinflussen die Länge einer Messung und das erhaltene Signal-Rausch-Verhältnis. Da die Signalintensität einer NMR-Mikroskopieaufnahme mit steigender räumlicher Auflösung immer schwächer wird, zeigt sich ein ausreichender Bildkontrast erst nach mehrfacher Signalakkumulation. Je länger die longitudinale Relaxationszeit T_1 ist, um so größer muß der zeitliche Abstand zwischen diesen Signalakkumulationen gewählt werden und um so länger wird die für eine NMR-Mikroskopieaufnahme benötigte Zeit, wenn ein bestimmtes S/N-Verhältnis erreicht werden soll. Die transversale Relaxation T_2 wiederum führt zu einem Verlust an Magnetisierung innerhalb einer Pulssequenz. Das erhaltene Signal-Rausch-Verhältnis nimmt daher mit kürzeren T_2 -Zeiten ab.

Um eine Veränderung des untersuchten Porensystemes zu vermeiden, sollte keine Auflösung oder Quellung der Festkörpermatrix durch die Flüssigkeitsintrusion stattfinden. Unter Berücksichtigung der ausgewählten Materialien waren aus diesem Grund bestimmte Substanzklassen wie aliphatische Kohlenwasserstoffe, die ein Quellen von Polyethylen verursachen, als Intrusionsflüssigkeiten ungeeignet.

Die ausgewählten Intrusionsflüssigkeiten mußten eine gute Benetzbarkeit für die Oberfläche der untersuchten Materialsysteme aufweisen, damit ein vollständiges Eindringen in die Porensysteme gewährleistet war.

Ausgewählte Intrusionsflüssigkeiten

Im Sinne der im vorherigen Abschnitt erläuterten Anforderungen an geeignete Intrusionsflüssigkeiten wurden die Substanzen Dimethylsulfoxid (DMSO), Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCS) und Wasser ausgewählt. Diese Flüssigkeiten erfüllen die weiter oben genannten Anforderungen und sind zudem leicht erhältlich und unbedenklich hinsichtlich ihrer Handhabung. Sie gehören außerdem verschiedenen Klassen von Lösungsmitteln an. Wasser ist ein protisches Lösungsmittel, während Dimethylsulfoxid ein polares aprotisches und Octamethylcyclotetrasiloxan ein unpolares Lösungsmittel ist. Dadurch sollte die Möglichkeit geschaffen werden, den Einfluß von unterschiedlichen chemischen Eigenschaften auf die Ergebnisse der NMR-mikroskopischen Porencharakterisierung zu überprüfen.

Zusatz von Relaxationsreagenzien

Zur Optimierung der Meßbedingungen sollte den Intrusionsflüssigkeiten eine bestimmte Menge an paramagnetischen Substanzen zugesetzt werden, die eine Verkürzung der Relaxationszeiten bewirken. Bekannt ist z.B. der Zusatz von paramagnetischen Kupfer-, Mangan- oder Eisensalzen zu wäßrigen Lösungen, um diesen Effekt zu erreichen. Das starke magnetische Moment eines ungepaarten Elektrons bewirkt durch seine Wechselwirkung mit den angeregten Kernspins eine Verkürzung der Relaxationszeiten. In der medizinischen Anwendung des Magnet Resonance Imaging (MRI) wird mit Zusätzen von Kontrastmitteln wie Gd-DOTA³ gearbeitet [82, 83]. Diese Kontrastmittel enthalten paramagnetische Lanthanoidionen, insbesondere Gd³⁺, welches von allen Lanthanoiden die höchste Anzahl an ungepaarten Elektronen besitzt und dadurch eine besonders hohe Relaxivität aufweist.

Für die ausgewählten aprotischen Intrusionsflüssigkeiten DMSO und OMCS wurde als Relaxationsreagenz ein Gadolinium-Komplex (Gd(FOD)₃) gewählt. Abbildung 3.1 zeigt die Struktur dieses Komplexes, dessen Ligand keine geladenen Seitenkette aufweist und der deshalb auch in unpolaren bzw. aprotischen Flüssigkeiten löslich ist. Gleichzeitig wirkt er durch das enthaltene

³Gadolinium-1,4,7,10-Tetraazacyclododekan-1,4,7,10-tetraessigsäure

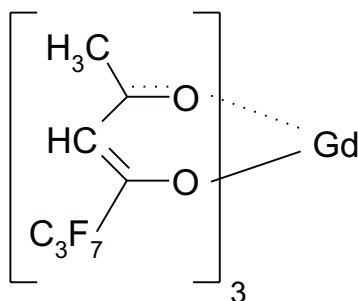


Abbildung 3.1: Struktur des Komplexes Gadolinium(III)-7,7-dimethyl-1,1,1,2,3,3,3-heptafluor-4,6-octandionat $\text{Gd}(\text{FOD})_3$

Tabelle 3.2: Abhängigkeit der Relaxationszeiten von OMCS und DMSO von der Konzentration an $\text{Gd}(\text{FOD})_3$

| c_{Gd} in mol/l | OMCS | | DMSO | |
|--------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | T_1 in ms | T_2 in ms | T_1 in ms | T_2 in ms |
| $0 \cdot 10^3$ | $1954 \pm 2,2$ | $1767 \pm 10,6$ | $1992 \pm 0,6$ | $1530 \pm 9,1$ |
| $1 \cdot 10^3$ | $450 \pm 1,1$ | $201 \pm 17,4$ | $206,3 \pm 0,3$ | $180,1 \pm 7,8$ |
| $2 \cdot 10^3$ | $215 \pm 2,9$ | $128 \pm 13,1$ | $104,7 \pm 0,4$ | $69,8 \pm 8,9$ |
| $3 \cdot 10^3$ | $148 \pm 1,5$ | $86 \pm 11,0$ | $69,3 \pm 0,5$ | $41,1 \pm 7,9$ |

Gadolinium(III)-ion stark verkürzend auf die Relaxationszeiten. Gewöhnlich wird der Komplex $\text{Gd}(\text{FOD})_3$ zur Verschiebung überlagerter Resonanzen in der hochauflösenden NMR-Spektroskopie verwendet. Die Tabelle 3.2 zeigt die Abhängigkeit der Relaxationszeiten von der Gadoliniumkonzentration⁴.

Für die Verwendung von Wasser wurde in herkömmlicher Weise ein Zusatz von Kupfersulfat als paramagnetischer Verbindung gewählt. Es wurde bidestilliertes Wasser verwendet, um den möglichen Einfluß anderer gelöster Bestandteile zu minimieren. Tabelle 3.3 zeigt die Ergebnisse der Relaxationszeitmessungen. Abbildung 3.2 zeigt die Abhängigkeit der longitudinalen Relaxationszeit T_1 für die Protonen der untersuchten Intrusionsflüssigkeiten von der Konzentration $[M]$ an zugesetzten paramagnetischen Metallionen. Die Verkürzung der Spin-Gitter-Relaxationszeit durch den Metallionenzusatz läßt sich durch die

⁴Nähere Angaben zur Relaxationszeitmessung im Anhang

Tabelle 3.3: Abhängigkeit der Relaxationszeiten von Wasser von der Konzentration an CuSO_4

| c_{Cu} in mol/l | T_1 in ms | T_2 in ms |
|-------------------|-----------------|------------------|
| $1 \cdot 10^3$ | $600,2 \pm 0,6$ | $361,7 \pm 16,9$ |
| $2 \cdot 10^3$ | $455,6 \pm 1,6$ | $294,2 \pm 16,8$ |
| $3 \cdot 10^3$ | $369,1 \pm 1,2$ | $248,2 \pm 18,0$ |
| $4 \cdot 10^3$ | $294,0 \pm 0,7$ | $221,5 \pm 12,1$ |
| $1 \cdot 10^2$ | $138,7 \pm 1,1$ | $102,2 \pm 11,0$ |

paramagnetische Relaxivität R_1 beschreiben, wobei folgende lineare Beziehung besteht:

$$\frac{1}{T_1} = R_1 \cdot [M] + \frac{1}{T_{1D}} \quad (3.15)$$

Dabei ist T_{1D} der diamagnetische Anteil der longitudinalen Relaxation. Die Relaxivität ergab sich für den Fall des Kupfersulfats in Wasser mit einem Wert von $0,62 \pm 0,01 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$, für den Gadoliniumkomplex $\text{Gd}(\text{FOD})_3$ in DMSO mit $4,65 \pm 0,08 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ und für den gleichen Komplex in OMCS mit $2,12 \pm 0,09 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Auf der Basis dieser Ergebnisse wurden folgende Zusammensetzungen für die Intrusionsflüssigkeiten gewählt, die einerseits kurze T_1 -Zeiten ($< 200 \text{ ms}$) und andererseits ausreichend lange T_2 -Zeiten ($> 40 \text{ ms}$) für die enthaltenen Protonen bewirkten:

- Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCS) mit $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l Gd}(\text{FOD})_3$
- Dimethylsulfoxid (DMSO) mit $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l Gd}(\text{FOD})_3$
- Wasser mit $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l CuSO}_4$

Im weiteren sollen DMSO, OMCS und Wasser deshalb Synonym für die entsprechenden Substanzen unter Zusatz von $\text{Gd}(\text{FOD})_3$ bzw. CuSO_4 sein.

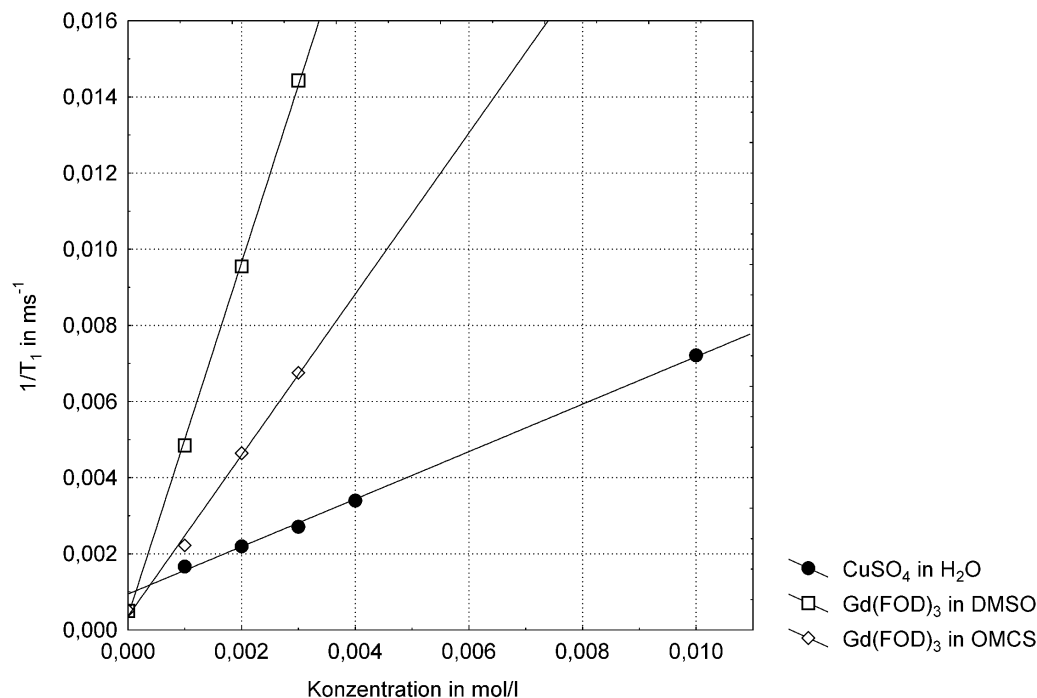


Abbildung 3.2: Die Abhängigkeit der longitudinalen Relaxationszeit T_1 verschiedener Intrusionsflüssigkeiten vom Zusatz paramagnetischer Metallverbindungen.

3.2.3 Probenanfertigung

Für die NMR-mikroskopischen Messungen sollten die Proben in Röhrchen geeigneter Größe plaziert werden. Aus diesem Grund wurden von den Materialien zylindrische Proben ausgebohrt, wobei die Durchmesser den Innendurchmessern der NMR-Röhrchen entsprachen.

Alle Proben wurden vor der weiteren Behandlung in einem Vakuumtrockenschrank bei einem Druck < 10 mbar getrocknet. Für die Glasfilter wurde eine Temperatur von $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ und für die PE-Sintermaterialproben eine Temperatur von $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ für die Trocknung gewählt. Die Proben wurden in die entsprechenden Intrusionsflüssigkeiten eingebracht und durch Anlegen eines Vakuums bei Raumtemperatur gefüllt. Für die Intrusion der Flüssigkeiten wurde einheitlich eine Zeit von 1 Stunde gewählt, die sich in verschiedenen Literaturstellen als ausreichend für eine vollständige Füllung der offenen Poren zeigte [84, 85]. Tabelle 3.4 gibt einen Überblick über die Bezeichnung und die Größe der hergestellten Proben.

Als besonderes wichtig zeigte sich nach ersten Testmessungen die korrekte Be-

festigung der Proben im NMR-Röhrchen. Die für NMR-Mikroskopieaufnahmen verwendeten Magnetfeldgradienten werden innerhalb der Pulssequenzen schnell geschaltet und erzeugen Vibrationen im Probenkopf. Diese führten zu einer Verschlechterung der Bildauflösung, wenn die Probe nicht starr im NMR-Röhrchen befestigt wurde. Daraufhin wurden für diesen Zweck Teflon[®]-Stopfen verwendet, die nicht zum Signal in der ¹H-NMR-Mikroskopie beitrugen.

Tabelle 3.4: Angaben zu den präparierten Proben für die NMR-Mikroskopie

| Probe | Material | nominelle Poren- größe (μm) | Weite (mm) | Höhe (mm) | Intrusions- flüssigkeit |
|------------------|----------|--|---------------|--------------|----------------------------|
| GF03 | Glas | 160 - 250 | 3,8 | 5,4 | DMSO |
| GF13 | Glas | 100 - 160 | 3,8 | 5,4 | DMSO |
| GF23 | Glas | 40 - 100 | 3,8 | 5,0 | DMSO |
| GF33 | Glas | 16 - 40 | 3,8 | 4,3 | DMSO |
| GF03 | Glas | 160 - 250 | 3,8 | 5,4 | OMCS |
| GF14 | Glas | 100 - 160 | 3,8 | 5,4 | OMCS |
| GF24 | Glas | 40 - 100 | 3,8 | 5,0 | OMCS |
| GF34 | Glas | 16 - 40 | 3,8 | 4,3 | OMCS |
| BF02, BF03, BF04 | Glas | 160 - 250 | 7,7 | 5,4 | Wasser |
| BF12, BF13, BF14 | Glas | 100 - 160 | 7,7 | 5,4 | Wasser |
| BF22, BF23, BF24 | Glas | 40 - 100 | 3,8 | 5,4 | Wasser |
| BF33, BF34 | Glas | 16 - 40 | 3,8 | 5,4 | Wasser |
| PE81 | HD-PE | 80 | 3,8 | 5,0 | DMSO |
| PE82 | HD-PE | 80 | 3,8 | 5,0 | OMCS |
| PE83 | HD-PE | 80 | 3,8 | 5,0 | Wasser |
| PE41 | HD-PE | 40 | 3,8 | 5,0 | DMSO |
| PE42 | HD-PE | 40 | 3,8 | 5,0 | OMCS |
| PE43 | HD-PE | 40 | 3,8 | 5,0 | Wasser |
| PE21 | UHMW-PE | 20 | 3,8 | 3,2 | DMSO |
| PE22 | UHMW-PE | 20 | 3,8 | 3,2 | OMCS |
| PE23 | UHMW-PE | 20 | 3,8 | 3,2 | Wasser |

3.2.4 Porositätsbestimmung

Für die verwendeten Materialien erfolgte eine Bestimmung der Porosität durch Volumenmessungen und Differenzwägungen. Dazu wurden Proben der Materialien mit einer regelmäßigen geometrischen Form verwendet, bei denen sich das Volumen durch Ausmessen bestimmen ließ. Im Falle der Glasfilter wurden dazu zylindrische Proben mit einem Durchmesser von $7,7 \pm 0,05$ mm verwendet, während von den PE-Sintermaterialien quadratische Proben mit einer Kantenlänge von 4 cm hergestellt wurden. Vor den weiteren Messungen wurden die Proben, die für Porositätsbestimmungen verwendet wurden wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben getrocknet. Die Bestimmung der Gesamtporosität erfolgt nach Gleichung 2.11 aus der bekannten Dichte der reinen Festkörpermatrix ϱ_S der verwendeten Materialien und der Rohdichte ϱ_R der Proben. Für die Bestimmung der offenen Porosität erfolgte eine Differenzwägung der untersuchten Proben vor und nach der Flüssigkeitsintrusion, aus welcher über die bekannte Dichte der Intrusionsflüssigkeit das offene Porenvolumen bestimmt wurde. Anhand dieser Größe ließ sich nach Gleichung 2.4 die offene Porosität P_o bestimmen. Tabelle 3.5 zeigt die Ergebnisse der Porositätsbestimmungen. Der absolute Fehler für die Bestimmung der Porositäten lag im Bereich von ca. 1,2 bis 1,5 % für die untersuchten Glasfilter und bei ca. 2,2 bis 3,3 % bei den PE-Sintermaterialien, wie in Tabelle 3.5 dargestellt. Besonders großen Einfluß auf den Fehler hatte zum einen die Bestimmung des Gesamtvolumens durch Ausmessen und zum anderen die Differenzwägung nach der Flüssigkeitsintrusion.

Sowohl für die Glasfiltermaterialien, als auch für die PE-Sintermaterialien lagen die bestimmten Porositätswerte im Bereich, der vergleichbar mit den Werten für eine ungeordnete Packung von Kugeln ist. Dies zeigt, daß für die untersuchten Materialsysteme keine wesentliche Abnahme der Porosität während des Herstellungsprozesses (Sinterung) erfolgte. Allgemein war für die untersuchten Materialien ein geringer Unterschied zwischen Gesamtporosität und offener Porosität zu erkennen. Daraus ließ sich schließen, daß der überwiegende Teil der Poren von außen zugänglich war und damit NMR-mikroskopisch abgebildet werden konnte.

Tabelle 3.5: Ermittelte Porositäten für die untersuchten Materialien. Folgende Werte für die Dichte der Festkörpermatrix wurden verwendet: Borosilikatglas $2,23 \text{ g/cm}^3$, HD-PE $0,93 \text{ g/cm}^3$ und UHMW-PE $0,94 \text{ g/cm}^3$. Als Intrusionsflüssigkeit für die Differenzwägung wurde bidest. Wasser verwendet ($\varrho = 0,9982 \text{ g/cm}^3$). Die Bestimmung der Volumina und die Differenzwägung erfolgten bei einer Temperatur von 20°C .

| Material | nom. Porengröße (μm) | Durchmesser (mm) | Höhe (mm) | V_{gesamt} (mm^3) | m (mg) | Gesamtporosität (%) | Δm (mg) | offene Porosität (%) |
|----------|-----------------------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|------------------|---------------------|-----------------|----------------------|
| Glas | 160 - 250 | $7,70 \pm 0,05$ | $5,40 \pm 0,05$ | 251 ± 7 | $354,8 \pm 0,5$ | $36,7 \pm 1,5$ | $84 \pm 1,0$ | $33,4 \pm 1,2$ |
| Glas | 100 - 160 | $7,70 \pm 0,05$ | $5,40 \pm 0,05$ | 251 ± 7 | $353,7 \pm 0,5$ | $36,9 \pm 1,5$ | $87 \pm 1,0$ | $34,7 \pm 1,2$ |
| Glas | 40 - 100 | $7,70 \pm 0,05$ | $5,00 \pm 0,05$ | 232 ± 6 | $313,6 \pm 0,5$ | $39,6 \pm 1,5$ | $89 \pm 1,0$ | $38,1 \pm 1,3$ |
| Glas | 16 - 40 | $7,70 \pm 0,05$ | $4,30 \pm 0,05$ | 200 ± 5 | $265,5 \pm 0,5$ | $40,5 \pm 1,4$ | $72 \pm 1,0$ | $36,0 \pm 1,4$ |
| UHMW-PE | 80 | $40,00 \pm 0,5$ | $5,00 \pm 0,10$ | 8000 ± 365 | $4194,0 \pm 1,0$ | $44,2 \pm 2,5$ | $3340 \pm 5,0$ | $41,8 \pm 2,0$ |
| UHMW-PE | 40 | $40,00 \pm 0,5$ | $5,00 \pm 0,10$ | 8000 ± 365 | $4302,0 \pm 1,0$ | $42,8 \pm 2,5$ | $3353 \pm 5,0$ | $42,0 \pm 2,0$ |
| HD-PE | 20 | $40,00 \pm 0,5$ | $3,20 \pm 0,10$ | 2880 ± 290 | $2880,0 \pm 1,0$ | $39,5 \pm 3,3$ | $1832 \pm 5,0$ | $35,8 \pm 2,2$ |

3.3 NMR-Mikroskopieaufnahmen

3.3.1 Auswahl der Meßsequenz

Ziel der NMR-mikroskopischen Untersuchungen war die dreidimensionale Abbildung des Porenraumes anhand der Verteilung der Intrusionsflüssigkeit. Bei der Auswahl einer geeigneten Pulssequenz für die dreidimensionale Darstellung der Flüssigkeitsverteilung innerhalb eines porösen Materials mußten verschiedene Faktoren berücksichtigt werden.

Durch den Einfluß der Porenmatrix wird bei der NMR-mikroskopischen Messung die Homogenität des Magnetfeldes innerhalb der Probe verringert. Insbesondere durch sprunghafte Änderungen der magnetischen Suszeptibilität an den Phasengrenzen zwischen Intrusionsflüssigkeit und Porenmatrix, sowie Intrusionsflüssigkeit und Luft, wird dieser Effekt verursacht [86]. Dadurch wird die Linienbreite des Flüssigkeitssignals im ^1H -NMR-Spektrum $\Delta\nu_{1/2}$ gegenüber der reinen Intrusionsflüssigkeit vergrößert (siehe Abschnitt 3.1.2). Durch die kleineren Werte für T_2^* können viele der z.B. bei medizinischen Anwendungen eingesetzten schnellen 3D-NMR-Mikroskopiesequenzen, die auf der Basis von Gradientenechos entwickelt wurden, bei porösen Materialien nicht eingesetzt werden.

Eine 3D-Abbildung von Objekten läßt sich durch Multislice-Aufnahmen, bei denen einzelne Schichten getrennt angeregt werden, oder 3D-Sequenzen, bei denen das gesamte Volumen angeregt wird [87, 88], erreichen. Für die direkte Abbildung des Porenraumes mit möglichst hoher räumlicher Auflösung bieten 3D-Sequenzen verschiedene Vorteile:

- höhere Empfindlichkeit, da die Signalintensität durch die Anzahl der Protonen im gesamten Volumen bestimmt wird
- kürzere Echozeiten erreichbar, da nur Hard-Pulse von kurzer Dauer verwendet werden

Aus den oben genannten Gründen ergab sich als besonders geeignete Pulssequenz für die NMR-mikroskopische Abbildung einer Intrusionsflüssigkeit deshalb die Spin-Echo-3D-Sequenz. Abbildung 3.3 zeigt das Schema dieser Pulsfolge, die für die weiteren Untersuchungen verwendet wurde. Sie enthält einen

3D-Spin-Echo-Pulssequenz

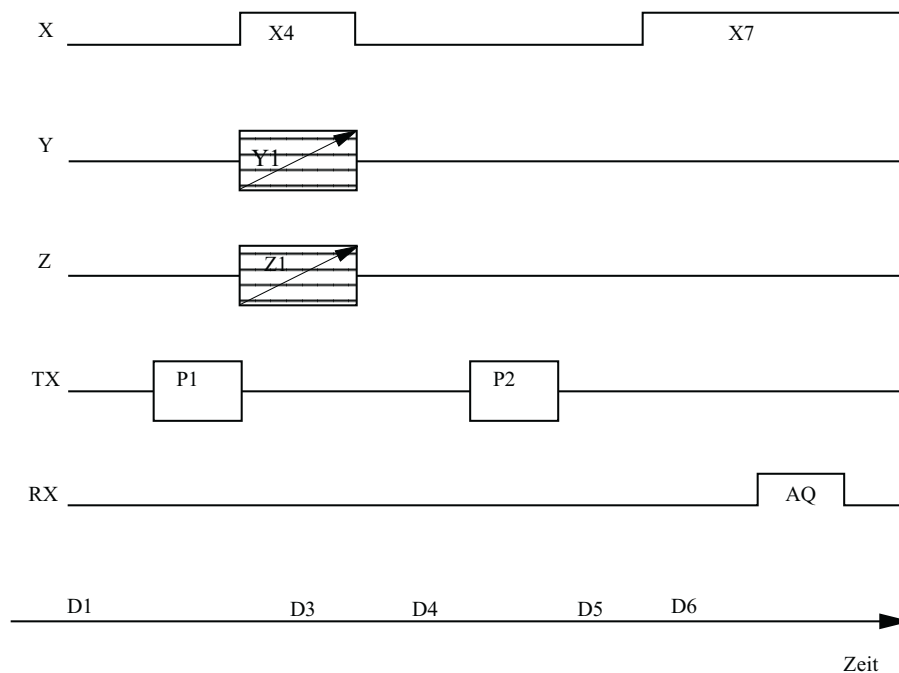


Abbildung 3.3: Spinecho-3D-Pulssequenz für die NMR-mikroskopische Abbildung der Porensysteme. X7 ist der Lesegradient, der in der frequenzkodierten Raumrichtung angelegt wird, Y1 und Z1 sind die inkrementierbaren Phasenkodiergradienten in den weiteren Raumrichtungen. P1 und P2 sind der 90° bzw. 180° Hard-Puls.

90° -Hardpuls, der die Protonen im gesamten Probenvolumen anregt und einen 180° -Hardpuls, der dazu dient, die Dephasierung der transversalen Magnetisierung durch Magnetfeldinhomogenitäten zu refokussieren. Die Kodierung der Ortsinformation erfolgt zum einen als Frequenzkodierung durch den Lesegradienten, der während der Aufnahme des FID eingeschaltet wird, zum anderen durch Phasenkodiergradienten, die während einer begrenzten Zeit in den anderen Raumrichtungen angelegt werden.

3.3.2 Meßparameter

Um eine Abbildung zu erhalten, in der die Signalintensität direkt proportional zur Spindichte ist, also zum Gehalt an Protonen pro Voxel, muß der Einfluß anderer NMR-Parameter, die die Signalintensität beeinflussen (siehe

Abschnitt 3.1), minimiert werden. Um eine Relaxationzeitwichtung der NMR-Mikroskopieaufnahmen zu vermeiden, wurde die Wiederholzeit TR (Repetition Time) zwischen aufeinanderfolgenden Pulsfolgen deutlich größer als T_1 und die Echozeit TE deutlich kleiner als T_2 gewählt. Der Einfluß der chemischen Verschiebung wurde dadurch eliminiert, daß Intrusionsflüssigkeiten verwendet wurden, bei denen alle Protonen chemisch äquivalent waren.

Das Signal-Rausch-Verhältnis in den NMR-Mikroskopiemessungen hängt neben anderen Faktoren von der Bandbreite des Radiofrequenzempfängers SW ab. Je höher SW ist, um so niedriger ist das S/N-Verhältnis. Aus diesem Grund wurde in den Messungen die Empfängerbandbreite möglichst an die optimale Bandbreite (siehe Abschnitt 3.1.2), die sich aus der Linienbreite des NMR-Signals der Intrusionsflüssigkeit ergab, angepaßt.

Die durchgeführten Messungen unterschieden sich hinsichtlich Probenpräparation und Meßparametern zwischen den Materialproben, die mit DMSO bzw. OMCS gefüllt waren und den Proben, bei denen Wasser als Intrusionsflüssigkeit verwendet wurde. In den folgenden Abschnitten werden diese Messungen deswegen hinsichtlich ihrer Parameter getrennt behandelt.

NMR-Mikroskopie mit DMSO und OMCS

Die zuerst durchgeführten NMR-Mikroskopiemessungen erfolgten an den Materialproben, die mit OMCS und DMSO gefüllt waren. Die Proben wurden wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben mit den Intrusionsflüssigkeiten gefüllt und anhängende Flüssigkeitstropfen abgetupft. Die Proben wurden dann mittels eines Teflon[®]-Stopfens in einem geeigneten NMR-Röhrchen fixiert. In der Tabelle 3.6 sind die verwendeten Meßparameter aufgeführt, die einen Einfluß auf die erhaltene reale räumliche Auflösung der NMR-Mikroskopieaufnahmen hatten. Als besonders kritisch für die erreichbare Auflösung zeigte sich die große Linienbreite der Flüssigkeitssignale. Entsprechend der Gleichung 3.13 wird durch die größere Linienbreite bei gleicher Digitalisierung die notwendige Empfängerbandbreite größer, wodurch sich das S/N-Verhältnis verschlechtert. Bei Proben mit sehr breiten Linien wurde die Grenze der maximal möglichen

Tabelle 3.6: Meßparameter für mit DMSO und OMCS gefüllte Materialproben; das abgebildete Volumen hatte eine einheitliche Größe von $0,5 \cdot 0,5 \cdot 0,65 \text{ cm}^3$

| Probe | Linienbreite (Hz) | SW (Hz) | Digitalisierung | reale räumliche Auflösung (μm^3) |
|-------|----------------------|---------|-----------------|--|
| GF03 | 710 | 100000 | 128^3 | $39,1 \cdot 39,1 \cdot 50,8$ |
| GF04 | 720 | 100000 | 128^3 | $39,1 \cdot 39,1 \cdot 50,8$ |
| GF13 | 710 | 100000 | 128^3 | $39,1 \cdot 39,1 \cdot 50,8$ |
| GF14 | 760 | 100000 | 128^3 | $39,1 \cdot 39,1 \cdot 50,8$ |
| GF23 | 598 | 166667 | 256^3 | $19,5 \cdot 19,5 \cdot 25,4$ |
| GF24 | 690 | 166667 | 256^3 | $19,5 \cdot 19,5 \cdot 25,4$ |
| GF33 | 710 | 166667 | 256^3 | $19,5 \cdot 19,5 \cdot 25,4$ |
| GF34 | 790 | 166667 | 256^3 | $19,5 \cdot 19,5 \cdot 25,4$ |
| PE81 | 920 | 166667 | 256^3 | $19,5 \cdot 19,5 \cdot 25,4$ |
| PE82 | 990 | 166667 | 256^3 | $19,5 \cdot 19,5 \cdot 25,4$ |
| PE41 | 780 | 166667 | 256^3 | $19,5 \cdot 19,5 \cdot 25,4$ |
| PE42 | 950 | 166667 | 256^3 | $19,5 \cdot 19,5 \cdot 25,4$ |
| PE21 | 590 | 166667 | 256^3 | $19,5 \cdot 19,5 \cdot 25,4$ |

Bandbreite ⁵ bzw. die maximale Gradientenstärke erreicht, wodurch die räumliche Auflösung nicht weiter gesteigert werden konnte.

Die Abbildung 3.4 zeigt als Beispiel für die erhaltenen NMR-mikroskopischen 3D-Aufnahmen eine Reihe von DMSO-gefüllten Glasfiltern mit abnehmenden Porengrößen. Die NMR-Mikroskopieaufnahmen zeigen einen deutlichen Kontrast zwischen Porenbereichen (hell) und dem Hintergrund. Für die Filter der Porositätsklassen 0, 1 und 2 sind die Poren deutlich aufgelöst, da die Voxelgröße hier unterhalb der in den Materialien enthaltenen Porengrößen liegt. Für die Filter der Porositätsklasse 3 lag die reale Auflösung in den Mikroskopieaufnahmen oberhalb der Größe für die kleinsten enthaltenen Poren. Diese erscheinen daher nur noch unvollständig räumlich aufgelöst in den entsprechenden Bildern.

⁵Die maximale Empfängerbandbreite wird durch den vorhandenen Analog-Digital-Wandler bestimmt und lag für die vorhandene Spektrometerkonfiguration bei 200 kHz.

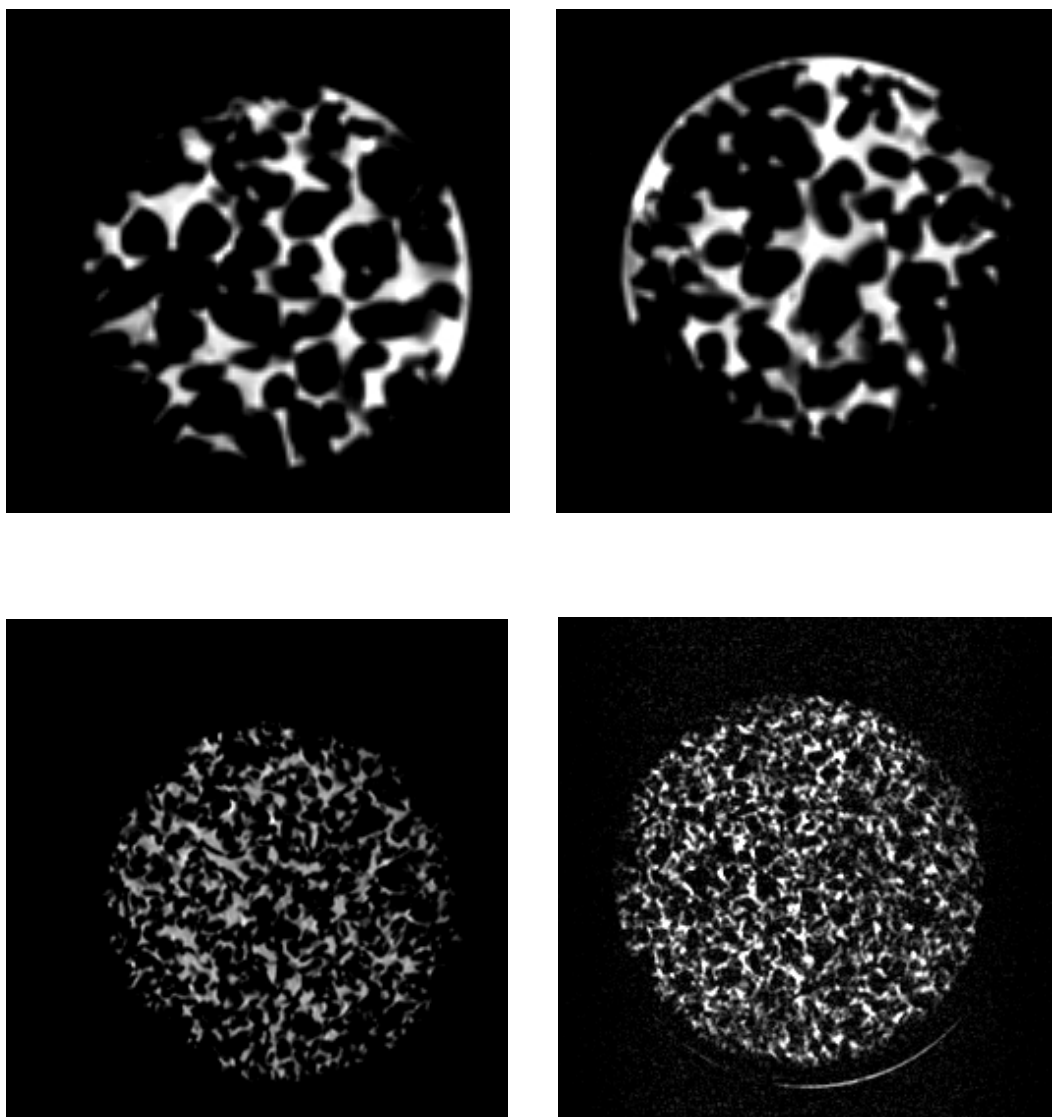


Abbildung 3.4: Darstellung von Schichten aus den NMR-mikroskopischen 3D-Aufnahmen von DMSO-gefüllten Glasfiltern unterschiedlicher Porengrößen; von r.o. nach l.u.: GF03, GF13, GF23, GF33

NMR-Mikroskopie mit Wasser

Für die nachfolgenden Messungen, bei denen Wasser als Intrusionsflüssigkeit verwendet wurde, erfolgte eine Veränderung der Probenanordnung. Ziel war die Verbesserung der Linienbreite für das NMR-Signal der Intrusionsflüssigkeit. Da insbesondere Suszeptibilitätssprünge an Phasengrenzflächen zur Verringerung der Magnetfeldhomogenität beitragen, wurde die fluidgesättigte Materialprobe mit zusätzlicher Intrusionsflüssigkeit überschichtet. Dadurch, daß die Probe von allen Seiten mit Flüssigkeit umgeben war, konnten mehrere Effekte erzielt

werden:

- Ein Auslaufen der Intrusionsflüssigkeit bei Proben mit sehr großen Poren wurde verhindert.
- Der Einfluß von Verdampfungsverlusten während längerer Messungen wurde minimiert.
- Durch die Verringerung der Grenzfläche zwischen Porenmatrix und Luft bzw. Intrusionsflüssigkeit und Luft wurden kleinere Linienbreiten für das Wassersignal gegenüber den Messungen mit DMSO bzw. OMCS erreicht.

Die Abbildungen 3.5 und 3.6 zeigen als Vergleich die ^1H -NMR-Spektren für die gleiche Glasfiltersorte, die mit DMSO bzw. Wasser gefüllt war. Durch die verringerte Linienbreite der wassergefüllten Proben konnte dort mit kleineren Empfängerbandbreiten bzw. einer höheren Digitalisierung gemessen werden. Für die Glasfiltersorten 0 und 1 mit den größten Poren wurden für die Messungen Proben mit einem größeren Durchmesser als in den vorangegangenen Mikroskopieaufnahmen verwendet und ein entsprechend größeres FOV abgebildet. Bei den Glasfiltern der Sorte 3 mit den kleinsten Poren wurde eine höhere Anzahl von Datenpunkten aufgenommen, um die räumliche Auflösung gegenüber den vorherigen Messungen mit DMSO bzw. OMCS zu verbessern. In der Tabelle 3.7 sind einige der verwendeten Meßparameter zusammengestellt, die insbesondere einen Einfluß auf die erreichte räumliche Auflösung hatten.

Tabelle 3.7: Meßparameter für die wassergefüllten Materialproben.

| Probe | SW (Hz) | Digitalisierung | FOV (cm^3) | Auflösung (μm^3) |
|------------------|---------|-------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| BF02, BF03, BF04 | 100000 | 256^3 | $(1, 0)^3$ | $(39, 1^3)$ |
| BF12, BF13, BF14 | 100000 | 256^3 | $(1, 0)^3$ | $(39, 1^3)$ |
| BF22, BF23, BF24 | 125000 | $512 \cdot 256^2$ | $1, 0 \cdot 0, 5 \cdot 0, 5$ | $(19, 5^3)$ |
| BF33, BF34 | 100000 | $512 \cdot 256^2$ | $0, 6 \cdot 0, 45 \cdot 0, 45$ | $(11, 7^3)$ |
| PE83, PE43, PE23 | 125000 | $512 \cdot 256^2$ | $1, 0 \cdot 0, 5 \cdot 0, 5$ | $(19, 5^3)$ |

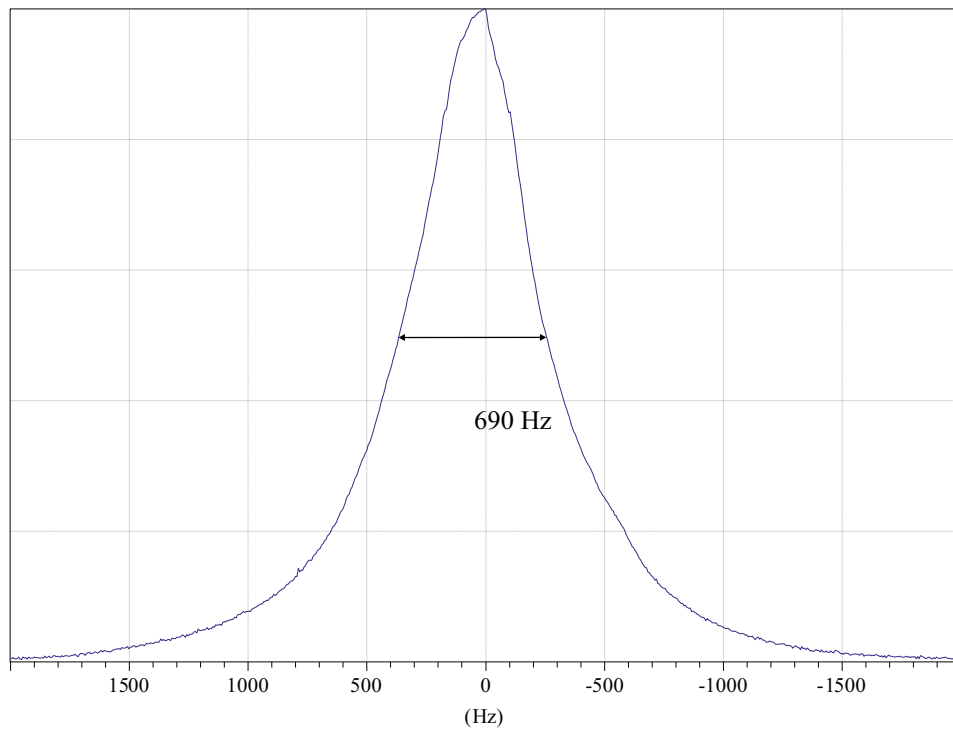


Abbildung 3.5: ^1H -DMSO-Signal der Glasfilterprobe GF13, ohne zusätzliche Intrusionsflüssigkeit im NMR-Röhrchen

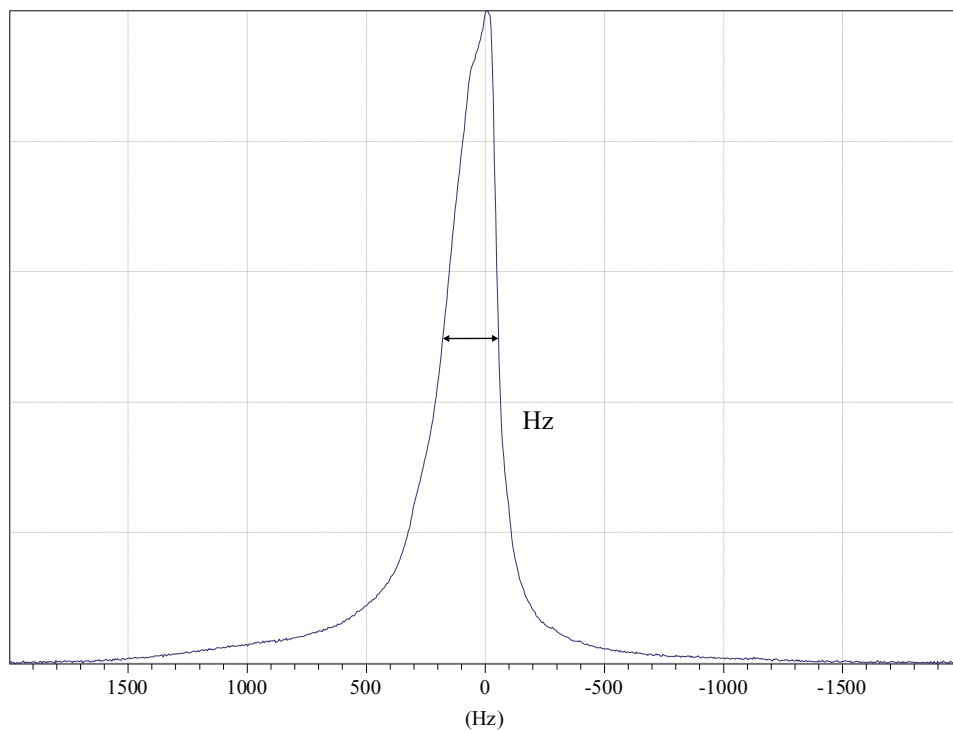


Abbildung 3.6: ^1H -Wasser-Signal der Glasfilterprobe BF13, mit zusätzlicher Intrusionsflüssigkeit im NMR-Röhrchen

In der Abbildung 3.7 sind für eine Reihe von Glasfiltern unterschiedlicher Porengrößen einzelne Schichten aus den erhaltenen dreidimensionalen Bildaufnahmen dargestellt. Für die Glasfilter der Porengrößenbereiche 0 und 1 lag die reale Auflösung im gleichen Bereich (ca. $39\ \mu\text{m}$) wie bei den vorrangegangenen Messungen mit DMSO bzw. OMCS als Intrusionsflüssigkeit. Durch das größere abgebildete Probenvolumen (FOV) wurde jedoch eine höhere Anzahl an Poren in den Aufnahmen erfaßt.

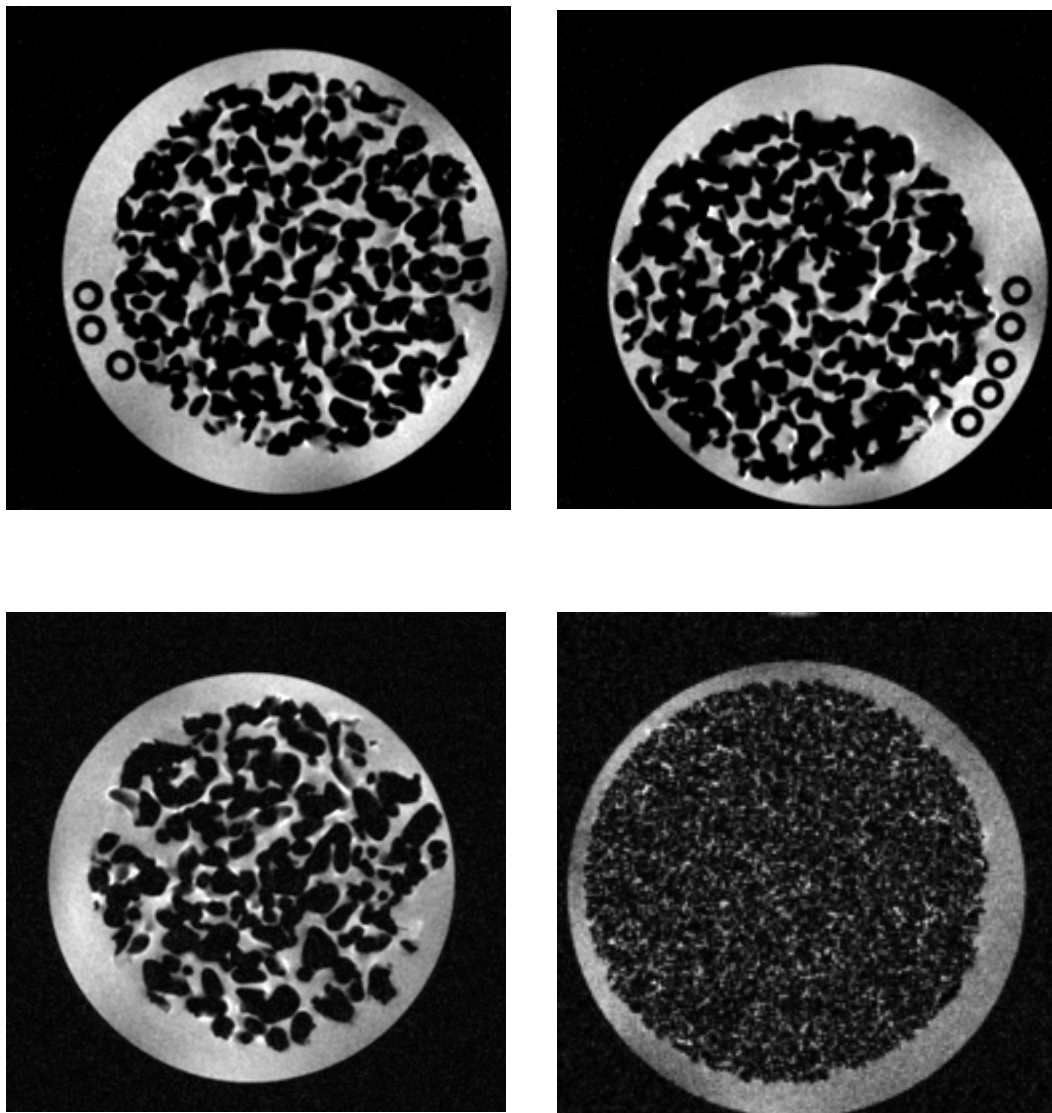


Abbildung 3.7: Schichten aus den NMR-mikroskopischen 3D-Aufnahmen von wasser-gefüllten Glasfiltern unterschiedlicher Porengrößen; von r.o. nach l.u.: BF04, BF14, BF24, BF34; für die Bilder in der oberen Reihe beträgt die reale Größe $(1\ \text{cm})^2$, in der unteren Reihe $(0,5\ \text{cm})^2$ und $(0,45\ \text{cm})^2$

3.4 Prozessierung

3.4.1 Rekonstruktion

Die Bildrekonstruktion erfolgte mit Hilfe der ParaVision[®]-Software (Bruker). Die Rekonstruktion der NMR-Mikroskopieaufnahmen aus den Rohdaten erfolgte durch eine dreidimensionale Fouriertransformation. Die Intensität der einzelnen Voxel wurde durch eine Magnitudenkalkulation aus den erhaltenen komplexen Daten ermittelt und mit einer Wortlänge von 32 Bit gespeichert. Im Ergebnis wurden dreidimensionale Bildinformationen über die räumliche Verteilung der Spindichte der Intrusionsflüssigkeit im abgebildeten Volumen erhalten.

3.4.2 Extraktion von Teilvolumina

Aus den erhaltenen dreidimensionalen NMR-Mikroskopieaufnahmen wurden mittels der ParaVision-Software interaktiv würfelförmige Volumenbereiche ermittelt, die vollständig im Inneren des abgebildeten porösen Materials lagen (siehe Abbildung 3.8). Die ermittelten Teilvolumina wurden in allen drei Raumrichtungen auf die doppelte Anzahl von Datenpunkten interpoliert, so daß die virtuelle räumliche Auflösung für die weitere Bildverarbeitung doppelt so hoch war wie die reale Auflösung. Durch die Verwendung eines Volume-of-Interest (VOI) aus dem inneren Bereich der Proben sollte der Einfluß von Randbereichen, in denen die Porenstruktur durch die mechanische Probenpräparation möglicherweise gestört war, minimiert werden. Für die wassergefüllten Proben wurde auf diese Weise außerdem zwischen Intrusionsflüssigkeit innerhalb und außerhalb der Materialprobe unterschieden. Zusätzlich zur Interpolation der Bilddaten erfolgte eine Konvertierung der Intensitätswerte von einer Wortlänge von 32 Bit auf 8 Bit.

3.4.3 Bestimmung der räumlichen Auflösung

Durch die Verwendung eines Magnetfeldgradienten während der NMR-Mikroskopieaufnahme wird eine Ortsabhängigkeit der Resonanzfrequenz ω des detektierten Kerns erreicht. Nach Gleichung 3.4 ergibt sich die Spreizung der

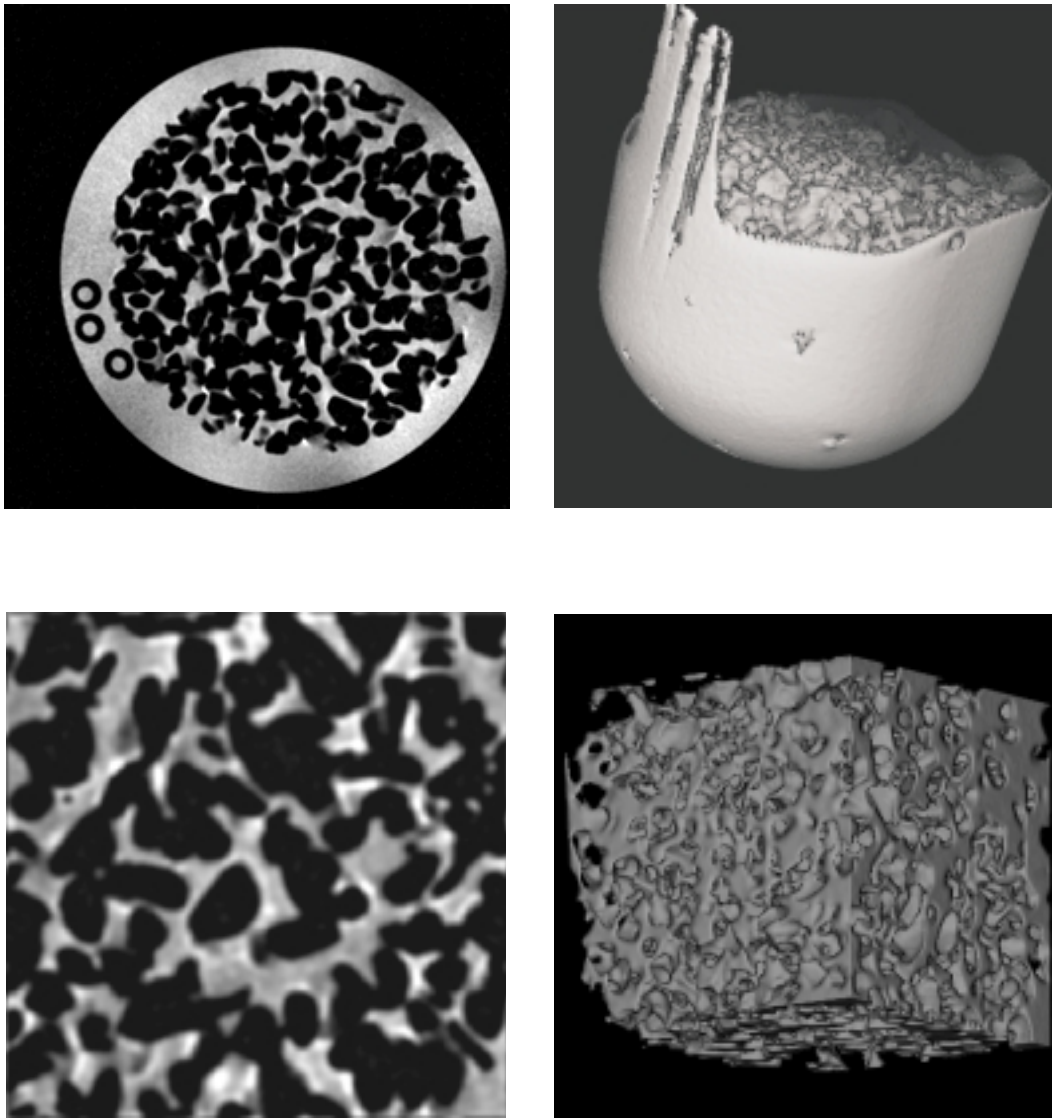


Abbildung 3.8: Ermittlung von Teilvolumina der NMR-Mikroskopieaufnahmen; von r.o. nach l.u.: Schicht aus der NMR-mikroskopischen 3D-Aufnahme der Probe BF04 ($\text{FOV } (1,0 \text{ cm})^2$); 3D-Rendering der Verteilung der Intrusionsflüssigkeit (der obere Rand des Glasfilters sowie die PE-Kapillaren am Rand der Probe sind erkennbar); Schicht aus dem interpolierten Teilvolumen ($\text{FOV } (0,5 \text{ cm})^2$); 3D-Rendering der Intrusionsflüssigkeitsverteilung im selektierten Teilvolumen (VOI)

Resonanzfrequenzen $\Delta\omega$ entlang einer Raumrichtung aus der Gradientenstärke g_x und der Größe x des abgebildeten Objektes entlang dieser Raumrichtung:

$$\Delta\omega = \gamma g_x x \quad (3.16)$$

Durch die Empfängerbandbreite SW kann die Größe des Bereiches der detektierten Resonanzfrequenzen $\Delta\omega$ festgelegt werden und damit die abgebildete Objektdimension bestimmt werden. Umgekehrt läßt sich bei einem konstanten Wert für SW durch die Veränderung der Gradientenstärke das abgebildete Volumen (FOV) verändern. Die räumliche Auflösung Δx , also die Größe eines einzelnen Bildpunktes, hängt daneben von der Anzahl der aufgenommenen Datenpunkte N entlang einer Raumrichtung ab und ergibt sich aus Gleichung 3.16 mit:

$$\Delta x = \frac{SW}{\gamma g_x N} \quad (3.17)$$

Kritisch bei dieser Bestimmung der räumlichen Auflösung ist die korrekte Kalibrierung der absoluten Gradientenstärke. Zu diesem Zweck wurde für die verwendete NMR-Mikroskopieanlage eine Gradientenkalibrierung mit einem Objekt bekannter Größe durchgeführt, wobei die Stärke des Gradienten mit einem relativen Fehler von ca. $\pm 5\%$ bestimmt werden konnte.

Außerdem wurden bei einigen der Proben zusätzlich Polyethylenkapillaren im NMR-Röhrchen plaziert. Diese PE-Kapillaren hatten eine Länge von ca. 5 mm. Ihre äußeren und inneren Durchmesser wurden mittels eines optischen Mikroskops (Olympus SZ1145TR), das über eine Mikrometerskala verfügte, bestimmt. Der Außendurchmesser wurde mit einem Wert von $600 \pm 6 \mu\text{m}$ und der Innendurchmesser mit einem Wert von $300 \pm 3 \mu\text{m}$ bestimmt. Die PE-Kapillaren sind im Querschnitt in den Schichtbildern der Proben BF04, BF14 und PE43 erkennbar und dienten als zusätzliche Vergleichsobjekte, um die korrekte Wiedergabe der Objektdimensionen in den NMR-Mikroskopieaufnahmen zu überprüfen. In der Tabelle 3.8 ist ein Überblick über die aus den Bildern der Kapillaren ermittelten Durchmesser gegeben. Diese Kapillardurchmesser, die unter Verwendung der, formal aus Empfängerbandbreite und Gra-

dientenstärke, erhaltenen räumlichen Auflösung aus der Anzahl der Voxel pro Durchmesser ermittelt wurden, stimmen gut mit den Ausgangswerten von 600 bzw. 300 μm überein. Bei den NMR-Mikroskopieaufnahmen der Proben BF04 und BF14 mit einer formalen räumlichen Auflösung von 39,1 μm ergibt sich eine Abweichung zu höheren Durchmessern. Eine mögliche Ursache dafür ist der Randeffect durch Voxel an der Grenze zwischen Kapillare und Intrusionsflüssigkeit, die zu einer scheinbaren Vergrößerung der Objektdimensionen führen. Bei der NMR-Mikroskopieaufnahme der Probe PE43 mit Kapillaren gleichen Durchmessers aber einer höheren räumlichen Auflösung, macht sich dieser Randeffect weniger stark bemerkbar. Die aus dem Bild bestimmten Kapillardurchmesser weichen daher nur leicht zu höheren Werten ab.

Tabelle 3.8: Vergleich der aus NMR-Mikroskopieaufnahmen ermittelten Durchmesser von PE-Kapillaren mit den Ausgangswerten (Außendurchmesser 600 μm , Innendurchmesser 300 μm)

| Probe | formale räuml. Aufl. (μm) | I.durch- messer (μm) | Proz. Ab- weichung | A.durch- messer (μm) | Proz. Abweichung |
|-------|--|---|-----------------------|---|---------------------|
| BF04 | 39,1 | 317 ± 29 | +5,3 | 632 ± 29 | +5,3 |
| BF14 | 39,1 | 316 ± 19 | +5,7 | 621 ± 25 | +3,5 |
| PE43 | 19,5 | 302 ± 16 | +0,8 | 605 ± 17 | +0,8 |

Kapitel 4

Vergleichende Verfahren

4.1 Röntgentomographiemessungen

4.1.1 Experimente

Für die Glasfilterproben BF04, BF14, BF24 und BF34 erfolgte vor den NMR-Mikroskopiemessungen eine Untersuchung mit der Röntgentomographie (Computertomographie, CT). Im Unterschied zur NMR-mikroskopischen Abbildung einer Intrusionsflüssigkeit, bei der die Messung einer Signalemission erfolgt, wird der Bildkontrast in der Röntgentomographie durch die Schwächung der verwendeten Strahlung aufgrund der Absorption durch die Probe bestimmt. Durch die im Borosilikatglas vorhandenen Elemente höherer Perioden wie Silizium und Natrium ist die Schwächung der Röntgenstrahlung durch die Festkörpermatrix der Glasfilter relativ stark, verglichen mit den luftgefüllten Poren, weshalb keine Verwendung einer kontrastverstärkenden Flüssigkeitsintrusion notwendig war. Die röntgentomographische Abbildung der Glasfilter ergänzt so die Bildinformation aus der NMR-Mikroskopie, da sie die Gesamtporosität innerhalb der Probe abbildet.

Die Proben wurden mit einer Mikro-CT-Anlage untersucht, die an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) entwickelt wurde und die räumliche Auflösungen im Bereich von 10 - 20 μm gestattet. Durch einen Bildwandler mit angeschlossener CCD-Kamera wird eine dreidimensionale Abbildung der Probe erreicht, in dem das Objekt schrittweise um seine senkrechte Achse gedreht wird. In der Tabelle 4.1 sind einige der Meßparameter aufgelistet. Nähere Angaben zum verwendeten Tomographen finden sich in [89].

Tabelle 4.1: Meßparameter für die 3D-Computertomographie an Glasfilterproben

| Meßparameter | Einstellung |
|--------------------|-------------|
| Röhrenspannung | 90 kV |
| Stromstärke | 0,1 mA |
| Belichtungszeit | 6000 ms |
| Anzahl an Winkeln | 360 |
| Winkelschrittweite | 1 Grad |

4.1.2 Ergebnisse und Erkenntnisse

In der Abbildung 4.1 sind einzelne Schichten aus den erhaltenen dreidimensionalen Bilddatensätzen der untersuchten Glasfilter dargestellt. Die geometrischen Abmessungen der Proben entsprechen den Angaben in Tabelle 3.4.

Im Unterschied zu den NMR-Mikroskopieaufnahmen stellen in den CT-Bildern die Bereiche der geringsten Helligkeit jene mit der stärksten Schwächung der Röntgenstrahlung dar, also die Glasfiltermatrix. Für die Proben BF04, BF14 und BF24 sind die einzelnen Poren deutlich aufgelöst. Für diese Proben lag die räumliche Auflösung unterhalb der in den Materialien vorhandenen Porengrößen. Bei der Probe BF34, welche die kleinste nominelle Porengröße aufwies (16 -40 μm), sind die einzelnen Poren im Bild nicht mehr aufgelöst, da hier die räumliche Auflösung nicht hoch genug war.

Neben dem Bildkontrast zwischen Glas und Luft traten in den röntgentomographischen Aufnahmen vereinzelt Helligkeitsunterschiede innerhalb der Glasphase auf. Ein Beispiel dafür ist im Bildausschnitt der Probe BF04 in der Abbildung 4.1 erkennbar. Dabei handelt es sich um wahrscheinlich um Einschlüsse im Borosilikatglas, die eine deutlich höhere Schwächung für die Röntgenstrahlung als das umgebende Glas aufweisen und daher als dunkle Bereiche innerhalb der CT-Aufnahme auftreten.

In der Abbildung 4.2 ist ein Vergleich der röntgentomographischen Abbildungen für die untersuchten Filterproben mit den entsprechenden Bildausschnitten aus den nachfolgend angefertigten NMR-Mikroskopieaufnahmen dargestellt.

Durch einen systematischen Vergleich der Bilddaten konnten für die unterschiedlichen Aufnahmen der Proben die korrespondierenden Schichten identifiziert werden. Der visuelle Vergleich der Schichten für die jeweils gleiche Probe zeigt eine große Übereinstimmung in der Darstellung des Porenraumes. Der Verlauf von Festkörpermatrix und Porenraum wird übereinstimmend wiedergegeben. Diese Tatsache bestätigt die Annahme, daß in den Glasfiltern überwiegend offene Porosität auftritt. Vereinzelt ist in den NMR-Mikroskopiebildern für kleinere Bereiche des Porenraumes, die in den CT-Bildern auftauchen, kein Signal durch enthaltene Intrusionsflüssigkeit erkennbar. Dies deutet darauf hin, daß vereinzelt abgeschlossene Poren auftreten, die jedoch nicht in größerem Maße zum Porenvolumen beitragen.

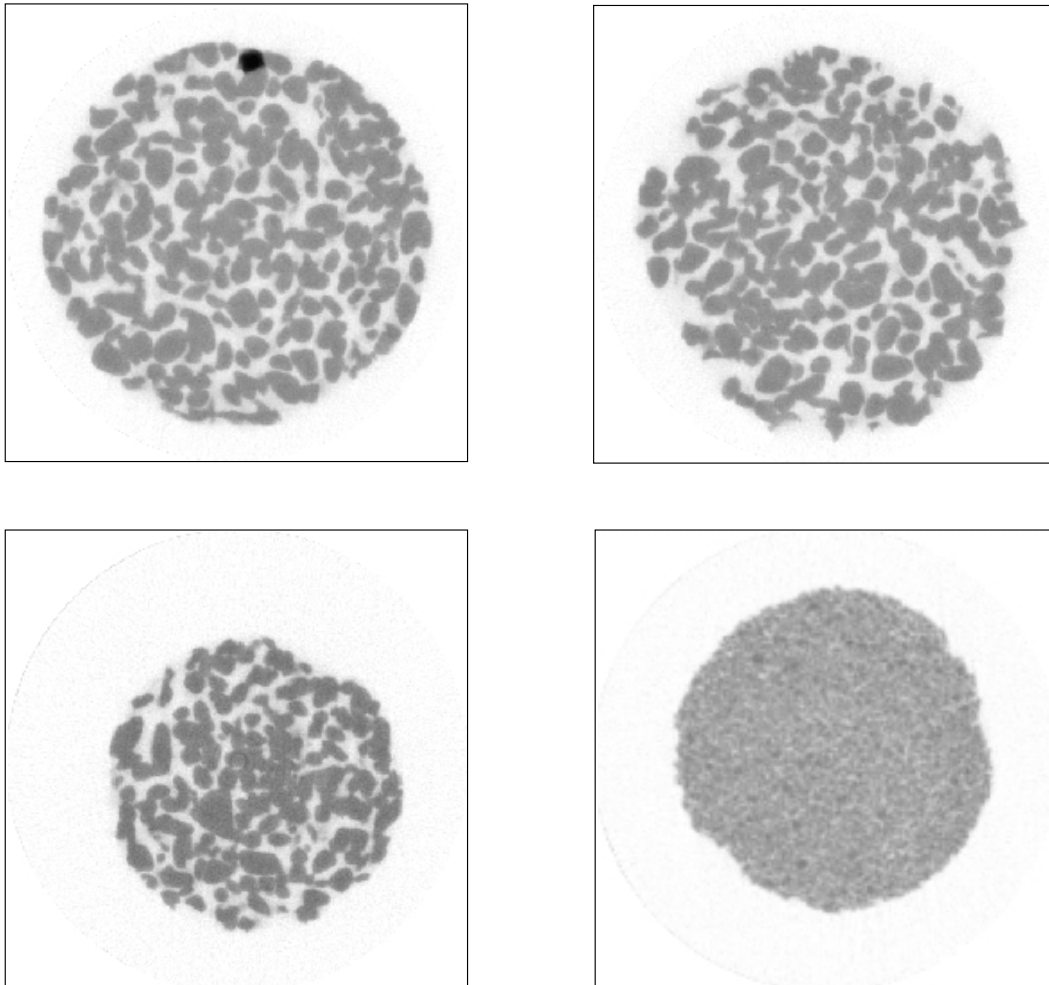


Abbildung 4.1: Ausschnitte aus den röntgentomographischen Abbildungen der Glasfilterproben BF04, BF14, BF24 und BF34 (von l.o nach r.u.)

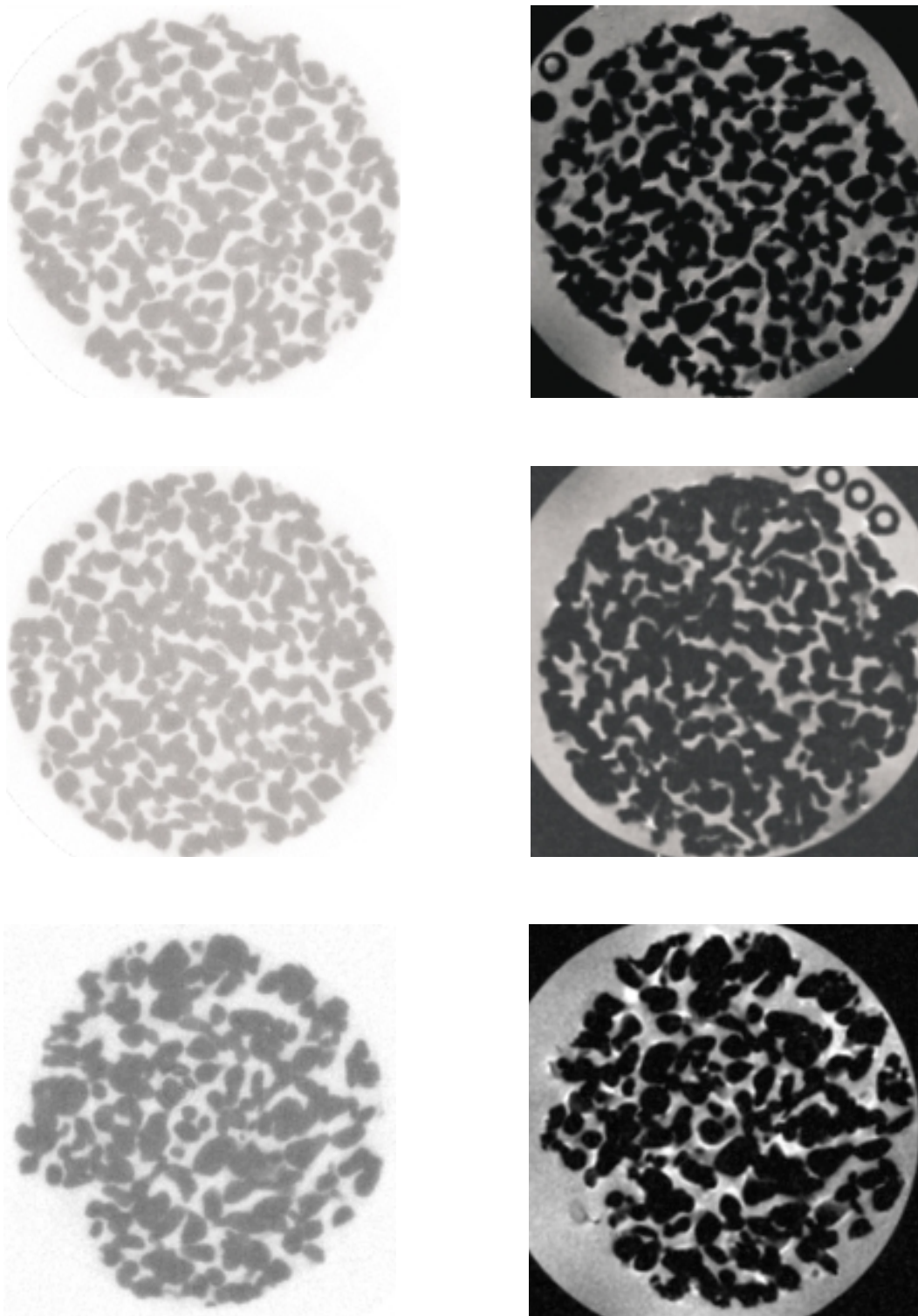


Abbildung 4.2: Vergleich der röntgentomographischen Abbildungen (linke Seite) mit den NMR-Mikroskopieaufnahmen (rechte Seite) der Glasfilterproben BF04, BF14 und BF24 (von oben nach unten)

4.2 Quecksilberintrusion

4.2.1 Experimentelles

Für eine Reihe von Materialproben der NMR-mikroskopisch untersuchten Systeme wurden Quecksilberintrusionsmessungen durchgeführt, um einen Vergleich zu den quantitativen Ergebnissen der Bildverarbeitung zu erhalten.

Bei Porenquerschnitten oberhalb von $13\text{ }\mu\text{m}$ bezogen auf ein Zylinderporenmodell dringt das Quecksilber unter Normalbedingungen durch die Wirkung des äußeren Luftdruckes in die Poren ein (siehe Abschnitt 2.4.1). Aus diesem Grund müssen bei Materialien, die solche großen Poren enthalten, spezielle Makroporeneinheiten verwendet werden. Dabei wird die mit Quecksilber überschichtete Probe evakuiert und dann schrittweise bis zum Erreichen des Atmosphärendrucks belüftet, wobei das Quecksilber in die Poren mit einem Durchmesser oberhalb von ca. $13\text{ }\mu\text{m}$ eindringt.

Zusätzlich zum äußeren Luftdruck wirkt auf die Probe der hydrostatische Druck durch das Gewicht des Quecksilbers. Dadurch füllen sich bereits zu Beginn der Messung die größten Poren, deren Querschnitt nach der Washburn-Gleichung 2.17 in Beziehung zum jeweiligen hydrostatischen Druck steht. Der Bereich der erfaßbaren Porenweiten wird dadurch zu kleineren Werten verschoben. Dies macht sich umso stärker in den quantitativen Ergebnissen bemerkbar, je größer die Poren im untersuchten Material sind. Aus diesem Grund wurden u.a. die Glasfilter mit den größten Poren (Porengrößenklassen 0 und 1) nicht für eine Untersuchung mit der Hg-Porosimetrie in Betracht gezogen.

4.2.2 Ergebnisse

Tabelle 4.2 gibt einen Überblick über die untersuchten Materialproben und die erhaltenen Ergebnisse für die offene Porosität und die häufigsten Porenweiten. Für die Glasfilter zeigen sich untereinander deutliche Unterschiede in den ermittelten häufigsten Porengrößen. Die erhaltenen Werte liegen im Bereich der Nennwerte der Porengrößen für die untersuchten Glasfilter. Die ermittelten Porositäten liegen in einem Bereich von 36 bis 38 %. Für die Probe BF24 mit den größten Poren dürfte der Einfluß des hydrostatischen Druckes des

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Hg-Porosimetrie ausgewählter Filtermaterialien

| Probe | Material | Nennwert der Porengröße in μm | häufigste Porenweite in μm | totale Porosität in % |
|-------|------------------|--|---|--------------------------|
| BF24 | Borosilikat-Glas | 40 - 100 | 65,0 | 38,0 |
| BF34 | Borosilikat-Glas | 16 - 40 | 18,4 | 36,2 |
| BF44 | Borosilikat-Glas | 10 - 16 | 13,9 | 36,5 |
| PE20 | UHMW-Polyethylen | 20 | 31,0 | 44,1 |
| PE40 | HDPE-Polyethylen | 40 | 31,2 | 40,8 |
| PE80 | HDPE-Polyethylen | 80 | 42,8 | 40,8 |

Quecksilbers besonders hoch sein, der dazu führt, daß nur Poren unterhalb einer bestimmten Grenze erfaßt werden. Die erhaltenen Werte für die Porosität und die Porenweite müssen insbesondere bei dieser Probe deshalb unter Berücksichtigung dieser Einschränkung des erfaßbaren Porengrößenbereiches interpretiert werden. Die Abbildung 4.3 stellt die erhaltenen Porengrößenverteilung für die verschiedenen Glasfilterproben dar. Für alle drei untersuchten Glasfiltermaterialien liegen die ermittelten häufigsten Porenweiten im Bereich der nominell vom Hersteller angegebenen Porengrößenbereiche.

Bei den untersuchten Polyethylenproben zeigten sich relativ geringe Unterschiede in den ermittelten Porenweiten. Diese Werte spiegeln nur eingeschränkt die Angaben durch den Hersteller wieder. Für die Proben PE20 und PE40 mit den nominellen Porengrößen von 20 bzw. 40 μm wurden ähnliche Porenweiten ermittelt. Die Abbildung 4.4 zeigt die ermittelte Verteilung von Porengrößen in den Polyethylen-Sintermaterialien. Eine mögliche Erklärung für die Abweichungen von den Herstellerangaben, sofern diese als korrekt vorausgesetzt werden, wäre die Verformung der Polymermatrix durch die Quecksilberintrusion. Eine weitere Möglichkeit könnte das Vorhandensein großer Poren sein, die bei der Quecksilberporosimetriemessung nicht erfaßt wurden.

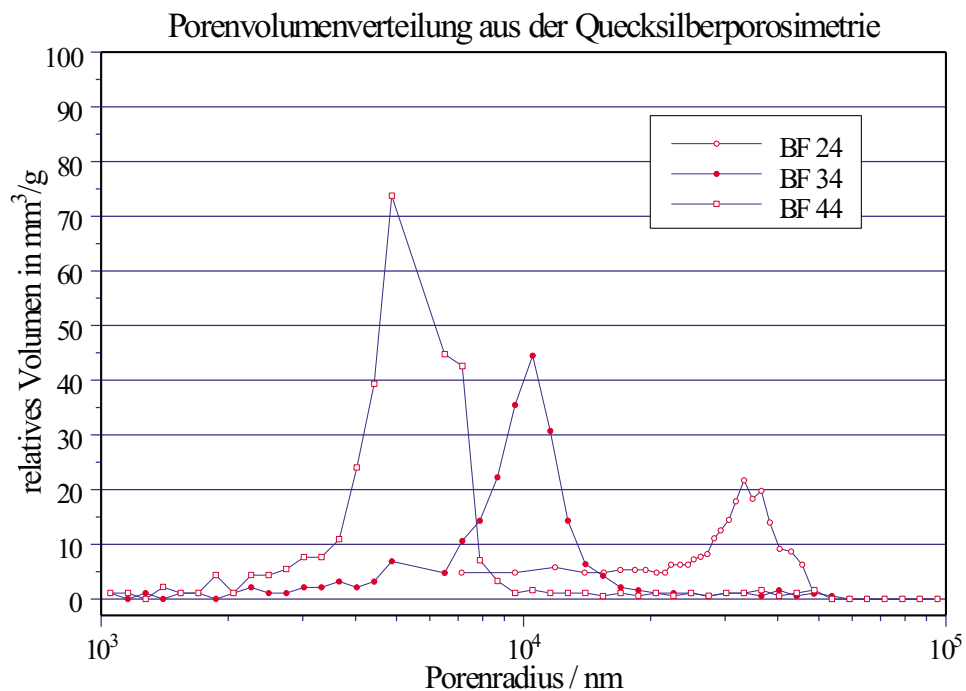


Abbildung 4.3: Aus der Hg-Porosimetrie erhaltene Porengrößenverteilungen für verschiedene Glasfilter

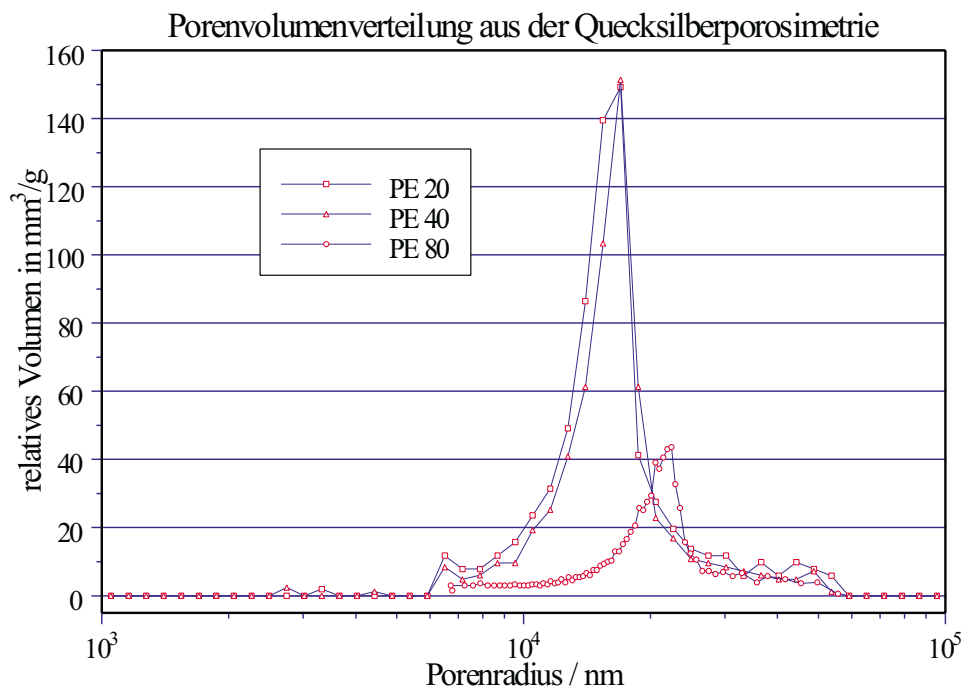


Abbildung 4.4: Aus der Hg-Porosimetrie erhaltene Porengrößenverteilungen für verschiedene Polyethylen-Sintermaterialien

Kapitel 5

Ergebnisse der Bildverarbeitung

5.1 Schichtenanalyse

5.1.1 Einleitung

Für die sequentielle Analyse der einzelnen Schichten aus den dreidimensionalen NMR-Mikroskopieaufnahmen wurde das Bildanalysesystem HORUS verwendet, daß eine Bibliothek von Bildverarbeitungsfunktionen bereitstellt. Diese Funktionen können über eine Programmierschnittstelle in eigene Programme eingebunden werden. Auf der Basis der HORUS-Funktionen wurde für die Analyse der dreidimensionalen NMR-Mikroskopieaufnahmen der Porensysteme ein eigenes C++-Programm PoreChann entwickelt. Dieses Programm führt verschiedene Bildverarbeitungsschritte durch:

- Einlesen der zu bearbeitenden Schicht des 3D-Bilddatensatzes
- Anwendung von Filteroperationen zur Kontrastverbesserung
- Schwellwertsetzung
- Segmentierung von Porenzentren
- Statistik der Porenweiten über alle Schichten des 3D-Bilddatensatzes
- Erfassung von Porenkanälen, die sich über mehrere Schichten erstrecken

Im Ergebnis lieferte PoreChann quantitative Angaben über Porositäten, Porenweitenverteilung und Porenkanäle. Als Programmiersprache wurde C++ gewählt, da der objektorientierte Ansatz dieser Sprache den Anforderungen an

das zu entwickelnde Bildverarbeitungsprogramm entgegenkam. So wurde eine hierarchische Struktur von C++-Klassen definiert, die realen Objekten innerhalb der Bildverarbeitung wie Grauwertbildern, Binärbildern, Mittelpunkten, Listen von Mittelpunkten und Porenkanälen entsprachen. Nähere Einzelheiten zum Bildverarbeitungsprogramm finden sich in Abschnitt B.

5.1.2 Filteroperationen und Schwellwertsetzung

Am Beginn der Untersuchungen wurde zur Rauschunterdrückung ein Mean-Filter verwendet, der die Intensität eines Voxels als Mittelwert der umgebenden Voxelgrauwerte ermittelte. Insbesondere bei kleineren Poren erwies sich diese Filterfunktion jedoch als ungeeignet, da sie eine Unschärfe in den Objektkonturen bewirkte.

Für die Filterung der Bilder ohne Vergrößerung der Objektkonturen erwies sich die Fouriertransformation in Verbindung mit einer Bandpaßfilterung als besonders geeignet. Durch die Fouriertransformation wird das Bild in seine Frequenzbestandteile aufgelöst. Der gewählte Bandpaßfilter eliminiert nun jene Frequenzen, die im Bild dem Rauschen entsprechen und bewirkt eine Glättung der Grauwertverteilung. Als weitere Filteroperationen wurden ein Mittelwertfilter, der eine zusätzliche Rauschunterdrückung bewirkte und ein Emphasize-Filter, der die Porenkonturen stärker hervortreten ließ, verwendet. Die entsprechende Funktion zur Bildfilterung innerhalb des Quelltextes von PoreChann zeigt die genauen Parameter für die Filteroperationen:

```
void ImgClass::FilterImage() {
    HByteImage  im_fft, im_filter, im_convol,
                im_fftin, im_mean, im_emph;

    im_fft = m_HImSlice.Fft();
    im_filter = HImage::GenStdBandpass(20,20,m_nSize,"gauss");
    im_convol = im_fft.ConvolveFft(im_filter);
    im_fftin = im_convol.FftInv();
    im_mean   = im_fftin.Mean(3,3);
    m_HImSlice = im_mean.Emphasize(7,7,1.0); }
```

Die Abbildung 5.1 zeigt am Beispiel einer Schicht einer Glasfilteraufnahme den Verlauf dieser Filteroperationen.

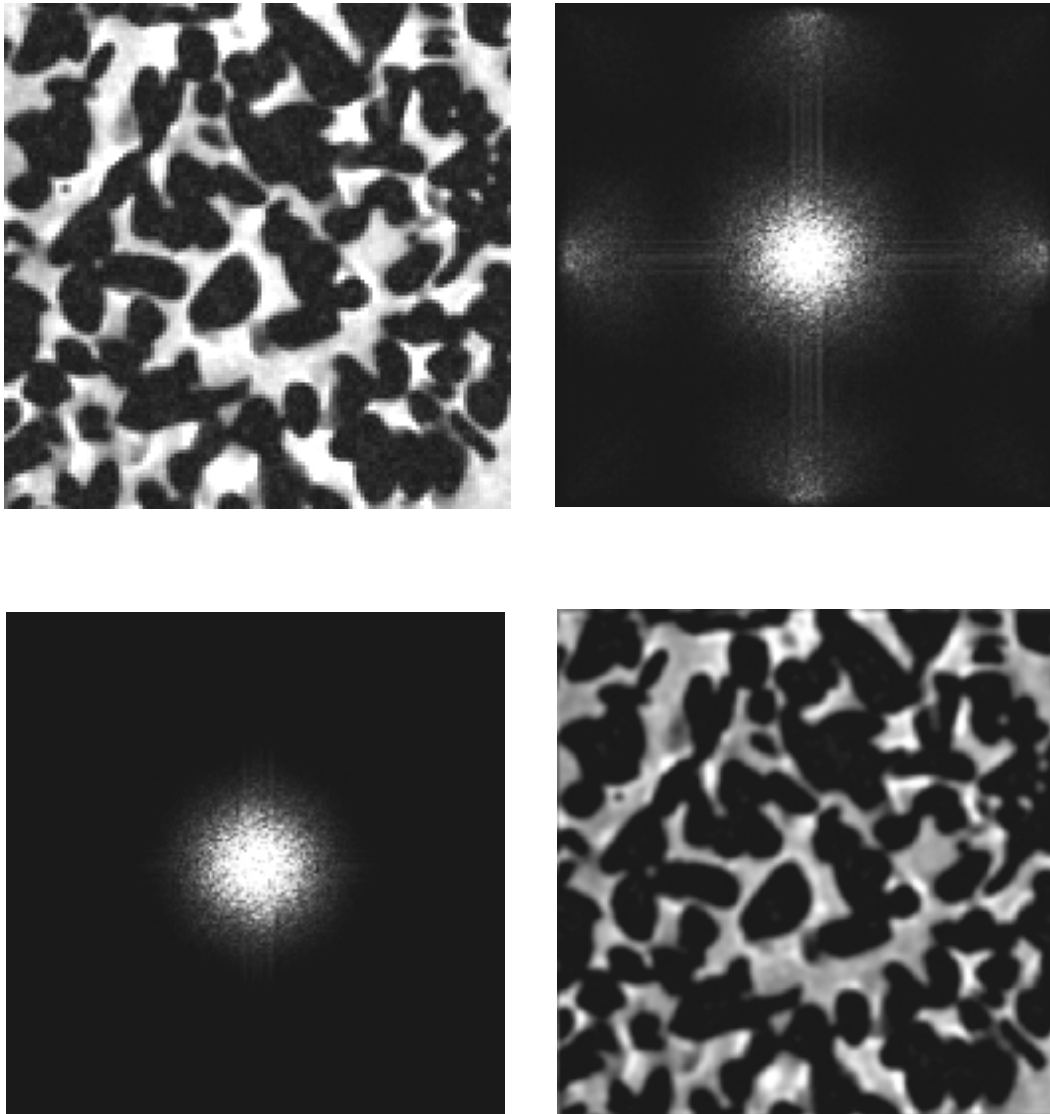


Abbildung 5.1: Kontrastverbesserung der NMR-Mikroskopieaufnahmen; von l.o. nach r.u.: Schicht aus 3D-Bilddatensatz nach Rekonstruktion und Selektion des VOI; Fouriertransformiertes Bild; Bandpaßfilterung des fouriertransformierten Bildes; Schichtbild nach inverser Fouriertransformation

Im Ergebnis sollte durch die Filteroperationen eine Kontrastverstärkung in den NMR-Mikroskopieaufnahmen erreicht werden. Zur Überprüfung dieser kontrastverstärkenden Wirkung der ausgewählten Filteroperationen erfolgte für eine Reihe von Glasfilteraufnahmen eine Quantifizierung des Bildkontrastes. Der Kontrast C wurde in Anlehnung an [90] aus der Differenz der Intensität

des Signales der Intrusionsflüssigkeit $I(S)$ und des Hintergrundsignales der Festkörpermatrix $I(N)$ bestimmt:

$$C = \frac{I(S) - I(N)}{I(N)} \quad (5.1)$$

Im Falle der NMR-mikroskopischen Abbildung einer Intrusionsflüssigkeit, die sich innerhalb eines Porensystems befindet, dessen Matrix nicht zum NMR-Signal beiträgt, wird die Signalintensität des Bildhintergrundes durch das Rauschen bestimmt. Für die Bestimmung der Intensitäten $I(S)$ und $I(N)$ wurden in einzelnen Schichten der jeweiligen Bilddatensätze Bereiche ausgewählt, die vollständig innerhalb des Porenraumes bzw. der Festkörpermatrix lagen. Für diese Bereiche wurden dann die mittleren Grauwerte bestimmt. Tabelle 5.1 zeigt die Ergebnisse für die quantitative Bestimmung des Bildkontrastes vor und nach der Anwendung der ausgewählten Filteroperationen für die Proben BF02, BF12 und BF22. Die Ergebnisse zeigen, daß durch die gewählten Filterfunktionen eine Kontrastverstärkung um den Faktor 2 erreicht werden konnte.

Tabelle 5.1: Einfluß der Filteroperationen auf den Bildkontrast

| Probe | Ausgangsbild | | | Gefiltertes Bild | | | C_F/C_R |
|-------|--------------|--------|-------|------------------|--------|-------|-----------|
| | $I(S)$ | $I(N)$ | C_R | $I(S)$ | $I(N)$ | C_F | |
| BF02 | 103,7 | 5,7 | 17,2 | 92,9 | 2,6 | 34,7 | 2,0 |
| BF12 | 71,3 | 4,2 | 16,0 | 66,2 | 2,0 | 32,1 | 2,0 |
| BF22 | 134,3 | 7,1 | 17,9 | 117,8 | 3,2 | 35,8 | 2,0 |

5.1.3 Schwellwertsetzung

Nach Anwendung der Filteroperationen liegt ein Bild des selektierten Teilvolumens (VOI) in 256 Graustufen vor. Für die Analyse des Porensystems ist eine eindeutige Zuordnung der Voxel zu entweder dem Porenraum oder der Festkörpermatrix notwendig. Da die Bereiche außerhalb der Poren ohne Intrusionsflüssigkeit nicht zum NMR-Signal beitragen, ist die Grauwertintensität

dort theoretisch gleich Null. Durch das stets vorhandene Rauschen wird jedoch ein Hintergrundsignal erzeugt, so daß die Intensität der Bildpunkte auch außerhalb des Bereiches der Poren größer als Null ist. Für die Segmentierung der Porenbereiche in den einzelnen Schichten der 3D-Bilddaten muß daher ein Schwellwert für die Graustufen ermittelt werden. Alle Voxel mit Grauwerten oberhalb dieses Schwellwertes werden zum Porenbereich gezählt, während der Rest zur Festkörpermatrix gerechnet wird. Im Ergebnis erhält man ein Binärbild, das eindeutig angibt, welche Bildbereiche zum Porenraum zugeordnet werden.

Die Wahl des Schwellwertes beeinflusst die Anzahl an Voxeln, die zum Porenraum gerechnet werden und damit die Größe der ermittelten Poren. Von besonderer Bedeutung sind hierbei Randvoxel. Diese entsprechen Volumenelementen der Probe, die nur zum Teil mit Intrusionsflüssigkeit gefüllt sind und zum anderen Teil im Bereich der Festkörpermatrix liegen. Wenn $p(S)$ der Anteil des flüssigkeitsgefüllten Volumens am Gesamtvolumen des Voxels ist, dann ergibt sich der mittlere Grauwert $I(R)$ des Randvoxels aus der Intensität $I(S)$ eines vollständig in der Pore liegenden Voxels:

$$I(R) = p(S) \cdot I(S) \quad (5.2)$$

Der Grauwert dieser Randvoxel kann daher in einem Bereich von der mittleren Intensität des Rauschens bis zu $I(S)$ liegen. Die Schwellwertsetzung hat daher einen kritischen Einfluß darauf, welche Randvoxel zur Pore gerechnet werden. Die Ermittlung eines geeigneten Schwellwertes erfolgte interaktiv für jeden Bilddatensatz in mehreren Schritten:

- Für jeden Bilddatensatz wurde eine repräsentative Schicht aus dem Gesamtvolumen ausgewählt.
- Diese Schicht wurde mit den gleichen Filteroperationen, wie sie innerhalb der automatischen Bildverarbeitungsroutine verwendet werden, gefiltert.
- Der Schwellwert wurde ausgehend von Null schrittweise inkrementiert, bis im Bild außerhalb der flüssigkeitsgefüllten Probe kein Voxel mehr erfaßt wurde.

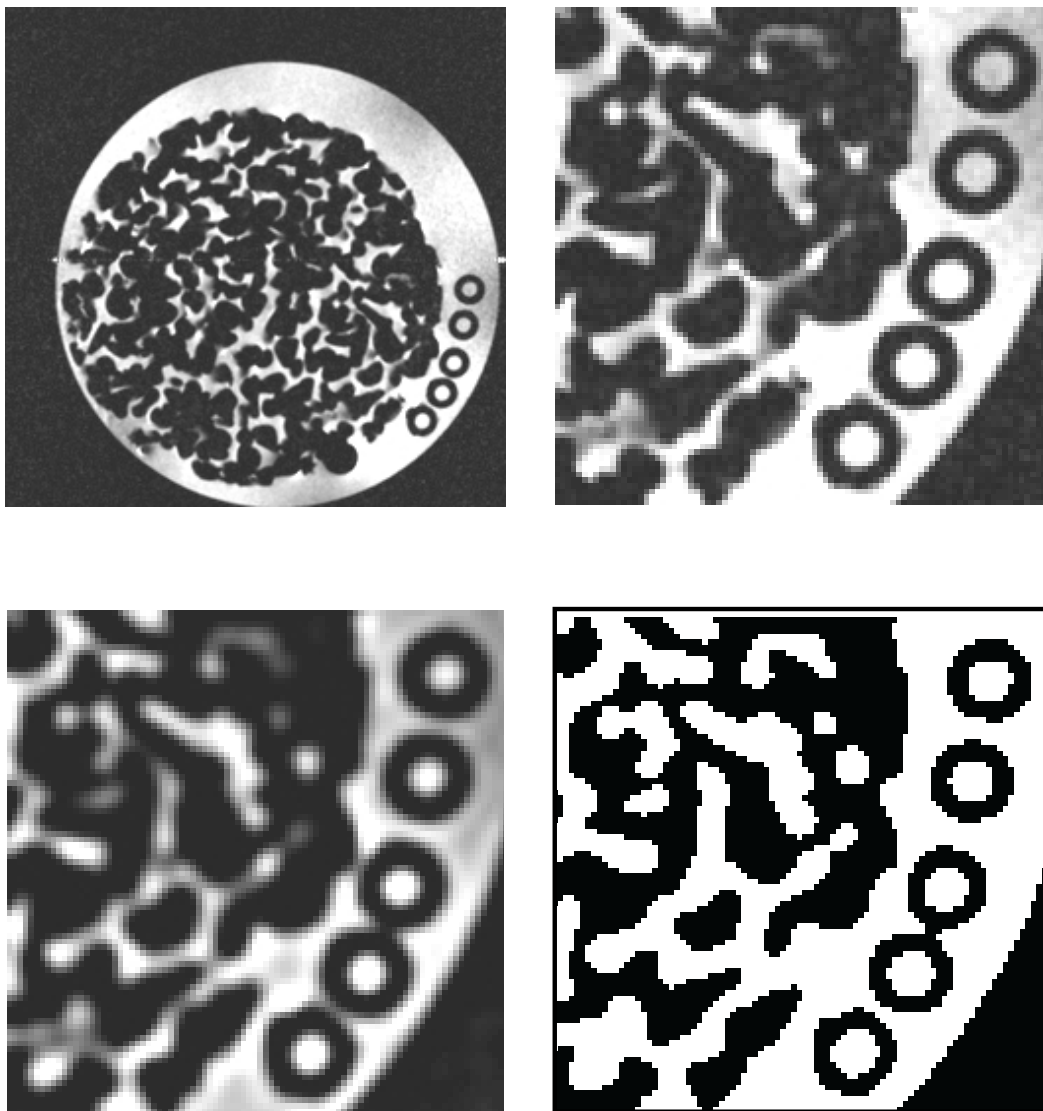


Abbildung 5.2: Interaktive Schwellwertfindung am Beispiel der Probe BF04; von l.o. nach r.u.: Schicht aus dem Gesamtvolumen des 3D-Bilddatensatzes; Vergrößerter Bereich der gleichen Probe mit den Querschnitten von PE-Kapillaren, die wie die Poren mit der Intrusionsflüssigkeit gefüllt sind; Gleicher Ausschnitt nach Anwendung der Filteroperationen; Binärbild des Ausschnitts

Die Abbildung 5.2 zeigt schematisch den Verlauf dieser interaktiven Schwellwertbestimmung. Anhand der in dieser Probe enthaltenen Kapillaren mit bekanntem Durchmesser läßt sich eine Aussage darüber treffen, ob durch die Schwellwertsetzung eine korrekte Wiedergabe der Porengrößen innerhalb der Probe stattfindet. Ein Vergleich mit dem Ausgangsbild zeigt eine gute Übereinstimmung der Durchmesser der Kapillaren im Binärbild bei dem interaktiv bestimmten Schwellwert.

5.1.4 Porenweitenverteilung

Die Ermittlung der Porenweitenverteilung erfolgt innerhalb von PoreChann durch verschiedene morphologische Bildoperationen, welche auf das nach der Schwellwertsetzung erhaltene Binärbild der einzelnen Schichten angewandt werden. Abbildung 5.3 zeigt am Beispiel des Binärbildes einer Schicht aus dem Bilddatensatz der Probe BF04 den Ablauf der Porensegmentierung und der Ermittlung der Porenweiten.

Als Modell wird dabei ein kreisförmiger Porenquerschnitt angenommen. Die Modellannahme eines kreisförmigen Porenquerschnittes bietet den Vorteil, daß sich der ansonsten eher abstrakte Begriff der Porenweite anhand eines einzelnen quantitativen Parameters, nämlich des Kreisdurchmessers, beschreiben läßt.

Bei der Beschreibung von Filtermedien anhand von Porenweitenverteilungen spielt die Frage nach der Größe von Partikeln eine Rolle, die den Filter passieren bzw. zurückgehalten werden. Entscheidend ist dabei die maximale Weite der jeweiligen Partikel unabhängig von ihrer räumlichen Orientierung. Der Platzbedarf eines Partikels beim Passieren der Porenverbindungen wird daher durch einen kreisförmigen Querschnitt mit einem Durchmesser, der der maximalen Weite des Partikels entspricht, gegeben.

Im ersten Schritt der Bildanalyse erfolgt die Ermittlung der Zusammenhangskomponenten der Bildregionen, die zum Porenbereich gehören. Dadurch erhält man eine Reihe von getrennten Bildregionen, die zum Porenraum gehören (Abbildung 5.3, oben links und rechts).

Die einzelnen Zusammenhangskomponenten werden anschließend mittels einer Erosionsoperation schrittweise verkleinert. Als Ergebnis dieser Operation entsteht eine verkleinerte Region. Diese Region kann bei Vorhandensein von Engstellen in der Ursprungsregion aus mehreren Zusammenhangskomponenten bestehen (Abbildung 5.3, unten links). Bei Vorhandensein mehrerer Zusammenhangskomponenten werden diese wie im vorangegangenen Schritt in getrennte Regionen vereinzelt. Die einzelnen Regionen werden dann weiteren Erosionsoperationen unterzogen, bis eine minimale Größe von wenigen Voxeln erreicht wird. Die Koordinaten dieser minimalen Restregion werden als Mittelpunkt gespeichert und als neues Porenzentrum an eine entsprechende dynamisch er-

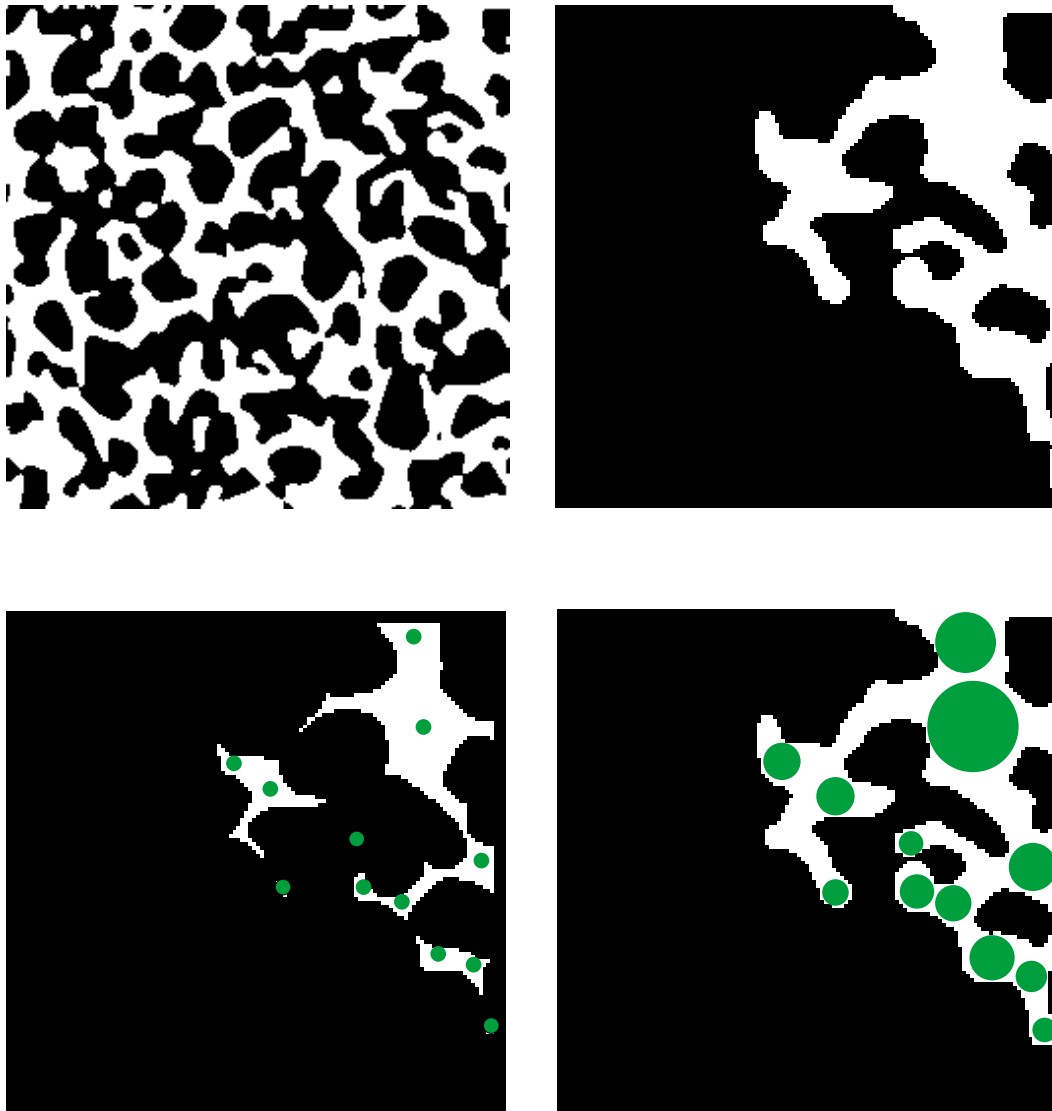


Abbildung 5.3: Segmentierung von Porenmittelpunkten und Ermittlung der maximalen Porenweite.

zeugte Liste angefügt.

Nachdem alle Zusammenhangskomponenten der ursprünglichen Bildregion, die den Porenraum beschrieb, hinsichtlich von Porenmittelpunkten analysiert worden sind, wird für jeden Mittelpunkt eine kreisförmige Region mit einer Größe von einem Voxel erzeugt. Diese Regionen werden im Anschluß schrittweise durch einen Dilatationsoperator vergrößert, bis der Rand der Porenregion im ursprünglichen Binärbild der Schicht erreicht ist (Abbildung 5.3, rechts unten). Dieser maximale Kreisdurchmesser wird zusammen mit den Mittelpunktskoordinaten in der Liste von Mittelpunkten gespeichert.

5.1.5 Porenkanäle

Für die Beschreibung von Porenverbindungen anhand der ermittelten keisförmigen Porenquerschnitte wurde das Konzept von Porenkanälen verwendet. Als Porenkanal wird eine Verknüpfung von sich berührenden Porenquerschnitten bezeichnet, die sich senkrecht zur Ebene der analysierten Schichten fortsetzt. Eine solche Beschreibung der Verknüpfung von Porencentren lehnt sich an die Bewegung von Partikeln durch das Porensystems eines Filters an. Die Größe der Partikel, die durch einen Porenkanal den Filter passieren können, hängt dabei von den Engstellen innerhalb des Kanals ab. Eine Untersuchung der Größenverteilung von minimalen Porenkanalweiten innerhalb des Porensystems liefert so Informationen über die Dimensionen der Partikel, die das Porensystems durchqueren können.

Die Ermittlung von Porenkanälen erfolgt durch einen Vergleich der ermittelten kreisförmigen Querschnitte von Porencentren in benachbarten Schichten des 3D-Bilddatensatzes. Dazu wird jedes erhaltene Porencentrum einer Schicht mit jedem Porencentrum der vorherigen Schicht verglichen. Wenn der Abstand der Mittelpunktsskordinaten kleiner ist als die Summe der Porenradien, überlagern sich die Porencentren und setzen damit einen Porenkanal fort.

Steht ein Porencentrum in keinem Kontakt zu einem Porencentrum der vorherigen Schicht, so wird es als Ausgangspunkt für einen neuen Kanal gespeichert und dieser Kanal in die Liste von Porenkanälen eingefügt.

Ein besonderer Fall tritt ein, wenn ein Porencentrum mit mehreren Porenkanälen aus der vorherigen Schicht in Kontakt steht (Abbildung 5.4) oder umgekehrt, wenn ein Porenkanal mehrere Porencentren der darauffolgenden Schicht berührt (Abbildung 5.5). Hier stellte sich im Rahmen der Programmentwicklung die Frage, inwieweit die betreffenden Porenkanäle zusammengefaßt oder als getrennte Kanäle in der Analyse berücksichtigt werden sollten. Da die Porenkanäle als Modell für die möglichen Transportwege durch das Porensystem entlang eines Flußgradienten dienten, wurde folgende Herangehensweise gewählt: Für den Fall, daß ein ermitteltes Porencentrum in Kontakt zu mehr als einem Porenkanal in der vorherigen Schicht steht, werden die betreffenden Kanäle getrennt betrachtet und das neue Porencentrum als Fortsetzung an

diese Kanäle angefügt. Für den Fall, daß eine Zahl n ermittelter Porenzentren in Kontakt mit dem gleichen Porenkanal der vorherigen Schicht stehen, werden aus dem betreffenden Kanal durch Kopieroperationen n Kanäle erzeugt, die durch jeweils eines der neu ermittelten Porenzentren fortgesetzt werden. Im ersten Fall (Abbildung 5.4) bleibt die Zahl der Porenkanäle also gleich, während sie im zweiten Fall (Abbildung 5.5) zunimmt. Im Ergebnis stellt jeder Porenkanal einen individuellen Weg durch das Porensystem dar.

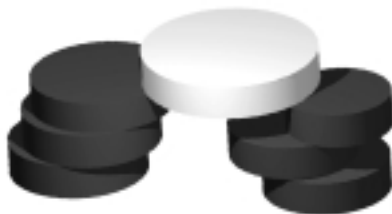


Abbildung 5.4: Porenkanäle mit Porenzentrum

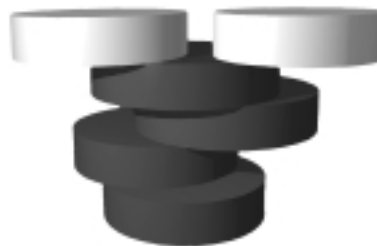


Abbildung 5.5: Porenkanal mit Porenzentren

Abbildung 5.6 zeigt am Beispiel der Glasfilterprobe BF12 die Form solcher Porenkanäle, die sich aus kreisförmigen Querschnitten von Porenzentren zusammensetzen.

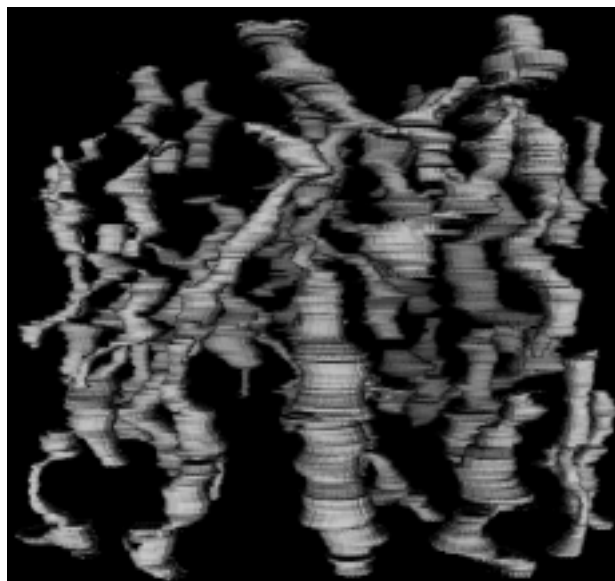


Abbildung 5.6: Porenkanäle innerhalb eines Glasfilters senkrecht zur Ebene der analysierten Schichten.

5.2 Dreidimensionale Porenanalyse

5.2.1 Grundlagen

Neben der Bildanalyse auf der Basis einer schichtweisen Verarbeitung der 3D-Bilddaten, wurden diese mit einem Bildverarbeitungsprogramm untersucht, daß einen direkten dreidimensionalen Analysealgorithmus verwendet. Bei diesem Programm handelte es sich um die kommerzielle Bildverarbeitungssoftware CONAN[®] von der Fa. Bruker.

CONAN basiert auf Untersuchungen von Roland Glantz [91] und beschreibt Porensysteme unabhängig von Modellannahmen über die Porenform als Netzwerk von Porenzentren und Porenverbindungen. Dieses Netzwerk wird gegeben durch:

- die Koordinaten der Porenzentren
- die Größe der Poren und die Weite der Engstellen zwischen ihnen
- die Verbindung von Poren über Engstellen

Diese Beschreibung des Porensystems reflektiert die Beweglichkeit eines Partikels innerhalb des Porenraumes [92]. Ein Partikel mit der Weite d kann dann von einer Pore zur anderen bewegt werden, wenn ein entsprechender Pfad im Netzwerk existiert, der an allen Stellen eine Weite größer oder gleich d besitzt. Die Abbildung 5.7 zeigt die dreidimensionale NMR-Mikroskopieaufnahme einer Glasfilterprobe und das entsprechende Porennetzwerk, wie es von CONAN ermittelt wird. Die Kanten im Bild stellen Porenverbindungen dar, wobei deren Helligkeit in der Darstellung mit der Weite dieser Verbindungen zunimmt. Die Schnittpunkte zwischen diesen Porenverbindungen stellen Porenzentren dar.

5.2.2 Porenstatistik

Die Analyse des ermittelten Netzwerkes kann mit CONAN hinsichtlich verschiedener quantitativer Parameter erfolgen [92]. Die ermittelten statistischen Angaben über Größenverteilungen von Porenzentren, Engstellen und Porenverbindungen beziehen sich auf die Weite eines strukturierenden geometrischen Körpers (Kugel oder Würfel). Dieser strukturierende Körper bildet eine Art

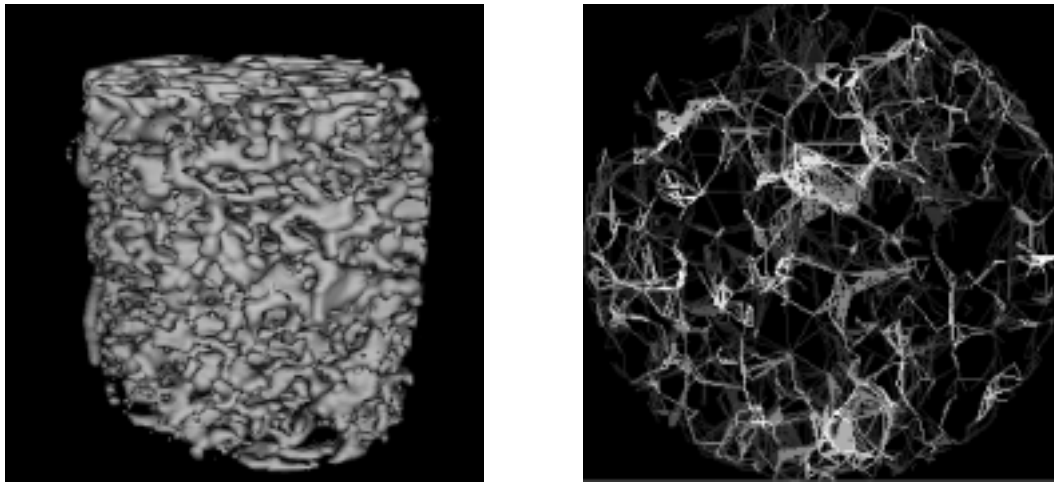


Abbildung 5.7: NMR-mikroskopische Aufnahme der Glasfilterprobe GF04 (links) und das mit CONAN ermittelte Porennetzwerk (rechts)

digitalen Basispartikel, welches im Porenraum herumgeschoben wird. Plaziert man eine strukturierende Kugel mit dem Durchmesser d in einem Porenzentrum (centre) der Größe d , so kann diese Kugel nur noch innerhalb des Porenzentrums bewegt werden und nicht mehr an eine Stelle gelangen, wo man eine noch größere Kugel zentrieren könnte. Auch die Weiten der Engstellen (throats) sind durch den Durchmesser der größten Kugel gegeben, die sie noch durchqueren können. Eine Porenverbindung (connection) verläuft von einem Porenzentrum über genau eine Engstelle zu einem anderen Porenzentrum. Die Weite der Porenverbindung ist durch die Weite der zugehörigen Engstelle gegeben. Da durch eine Engstelle mehrere Porenverbindungen laufen können, unterscheiden sich die beiden Statistiken etwas.

5.3 Ergebnisse für Glasfilter

5.3.1 Schichtenanalyse

Die Auswertung der NMR-mikroskopischen Glasfilteraufnahmen durch eine schichtweise Bildanalyse mit dem Programm PoreChann (siehe Abschnitt 5.1.1) ergab eine Häufigkeitsverteilung von kreisförmigen Porenquerschnitten unterschiedlichen Durchmessers. Für eine quantitative Bewertung des Anteils der Porenquerschnitte einer bestimmten Weite an der Größe des gesamten Porensystems wurde eine Flächenwichtung der erhaltenen Häufigkeitsverteilung vorgenommen. Dazu wurde die Gesamtzahl der Porenquerschnitte einer bestimmten Weite (in Voxel) innerhalb eines Bilddatensatzes mit der Fläche für den entsprechenden Querschnitt (in Voxel²) multipliziert. Die so erhaltene Querschnittsfläche wurde über alle im Bilddatensatz auftretenden Porenweiten summiert und damit eine Gesamtquerschnittsfläche für alle ermittelten Porenzentren errechnet. Daran anschließend wurde der Anteil der Porenweiten an der Gesamtquerschnittsfläche ermittelt und graphisch dargestellt.

Die Abbildungen 5.8 bis 5.15 auf den Seiten 76 bis 79 zeigen die erhaltenen flächengewichteten, auf kreisförmige Querschnitte bezogenen, Porenweitenverteilungen für die untersuchten Glasfilterproben.

In der Abbildung 5.8 ist ein Vergleich der ermittelten Porenweitenverteilungen für die im ersten Teil der NMR-Mikroskopiemessungen geprüften Glasfilter, die DMSO oder OMCS als Intrusionsflüssigkeit enthielten, dargestellt. Diese Filterproben wiesen unterschiedliche nominelle Porengrößen auf. Für die Proben GF04 und GF13 ergaben sich sehr ähnliche Porenweitenverteilungen mit Maxima im Bereich von 140 bis 220 μm , was in guter Übereinstimmung mit den nominellen Porengrößenbereichen von 160 bis 250 μm bzw. 100 bis 160 μm steht. Der Unterschied in den nominellen Porengrößenangaben konnte dagegen in den Ergebnissen der Bildverarbeitung nicht reproduziert werden, da beide Glasfilterproben sehr ähnliche Porengrößenverteilungen aufwiesen. Für die Probe GF23 wurde eine Porenweitenverteilung mit einem Maximum bei etwa 70 μm ermittelt, was mit der nominellen Porengrößenangabe (40 - 100 μm) übereinstimmt. Für die Probe GF33 ergab sich eine Porenweitenverteilung mit

einem scharfen Maximum bei ebenfalls etwa $60\text{ }\mu\text{m}$, was einem Durchmesser von 3 Voxeln bei einer realen Auflösung pro Voxel von $20\text{ }\mu\text{m}$ entspricht. Die nominelle Porengröße lag für diese Probe bei $16 - 40\text{ }\mu\text{m}$ und damit an der Grenze zur räumlichen Auflösung der entsprechenden NMR-Mikroskopieaufnahme. Für diese Probe muß davon ausgegangen werden, daß durch den hohen Anteil von Randvoxeln die Poren nach der Schwellwertsetzung zu groß erschienen und das ermittelte Maximum der Porenweitenverteilung zu höheren Werten verschoben wurde.

Die Intrusionsflüssigkeiten DMSO und OMCS waren hinsichtlich ihrer unterschiedlichen Polarität ausgewählt worden, um den möglichen Einfluß zwischenmolekularer Wechselwirkungen auf die Ergebnisse der NMR-Mikroskopie zu verfolgen. Ein Vergleich der erhaltenen Porenweitenverteilungen für das jeweils gleiche Glasfiltermaterial, das für die NMR-Mikroskopieaufnahmen mit DMSO oder OMCS gefüllt wurde, zeigt Abbildung 5.9. Die flächengewichteten Porengrößenverteilungen stimmen nahezu vollständig überein und sind damit nicht von der Polarität der verwendeten Intrusionsflüssigkeit abhängig. Dies ist ein Hinweis darauf, daß für die hier untersuchten grobporigen Systeme aus Borosilikatglas und Polyethylen die Wechselwirkung zwischen Porenoberfläche und Intrusionsflüssigkeit bei der NMR-Bildgebung eine untergeordnete Rolle spielt.

Im zweiten Teil der NMR-Mikroskopiemessungen (siehe Abschnitt 3.3.2) wurden Glasfilterproben mit Wasser als Intrusionsflüssigkeit untersucht. Für die Glasfilter der Porengrößenbereiche 0, 1 und 2 wurden jeweils drei Proben hinsichtlich ihrer Porenweitenverteilungen analysiert. Die Abbildungen 5.10 bis 5.12 zeigen jeweils einen Vergleich zwischen den ermittelten Porenweitenverteilungen bei den Glasfiltern der gleichen nominellen Porengrößenbereiche. Die Abweichungen liegen im Bereich der Fehlergrenze bei der Bestimmung der Porenweiten (± 1 Voxellänge) und zeigen damit, daß die NMR-mikroskopisch untersuchten Probenvolumina hinsichtlich der Quantifizierung repräsentativ für den jeweiligen Glasfilter sind.

Die Abbildung 5.13 zeigt einen Vergleich der Porenweitenverteilungen für die unterschiedlichen Filtersorten. Ähnlich wie bei den Ergebnissen für die mit

DMSO bzw. OMCS gefüllten Proben, wurden für die Glasfilter BF03 und BF13 der Porengrößenbereiche 0 und 1 übereinstimmende Porenweitenverteilungen erhalten, wobei auch für die wassergefüllten Proben das Maximum der Porenweiten bei 140 bis 220 μm lag. Für die Glasfilterprobe BF23 mit einer nominellen Porengröße von 40 bis 100 μm wurde ein breites Maximum der Porenweitenverteilung im Bereich von 70 bis 110 μm ermittelt. Für die Probe BF33 (nominelle Porengröße 16 bis 40 μm) lag das ermittelte Maximum der Porenweitenverteilung bei etwa 30 bis 40 μm und damit im Bereich der Herstellerangaben. Für diese Probe lag die reale Auflösung der NMR-Mikroskopiemessung bei ca. 12 μm und damit unterhalb der mittleren Porenweite. Der Einfluß von Randvoxeln war dadurch gegenüber der Probe GF33, bei deren NMR-mikroskopischer Abbildung die räumliche Auflösung geringer war (Voxelgröße 20 μm), weniger ausgeprägt und das ermittelte Maximum der Porenweitenverteilung im Bereich der nominellen Porengröße. Insgesamt zeigte sich, daß deutliche Unterschiede in den durch die schichtweise Bildverarbeitung mit PoreChann ermittelten Porenweitenverteilungen für die Glasfilter der Sorten 1, 2 und 3 erkennbar waren, während für die Filtersorten 0 und 1 übereinstimmende Porenweiten ermittelt wurden.

Die Abbildungen 5.14 und 5.15 zeigen den Einfluß der Schwellwertsetzung auf die erhaltenen Porenweitenverteilungen. Für die Probe BF02 wies die entsprechende NMR-mikroskopische 3D-Aufnahme des Porensystems ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis auf, da die Voxelgröße (ca. 40 μm) deutlich oberhalb der Auflösungsgrenze der NMR-Mikroskopiemessungen lag. In der entsprechenden Abbildung 5.14 zeigt sich, daß die ermittelten Porenweitenverteilungen nur in sehr geringem Maße vom gewählten Schwellwert beeinflusst wurden, solange dieser oberhalb des Rauschpegels und unterhalb der mittleren Signalintensität der relevanten Porenbereiche lag. Für die Probe BF33 lag die Voxelgröße mit 12 μm an der Grenze der NMR-mikroskopisch erreichbaren Auflösung. Das SNR dieser Mikroskopieaufnahme ist dadurch geringer und der Einfluß des Schwellwertes auf die erhaltenen Porengrößen (siehe Abbildung 5.15) entsprechend höher.

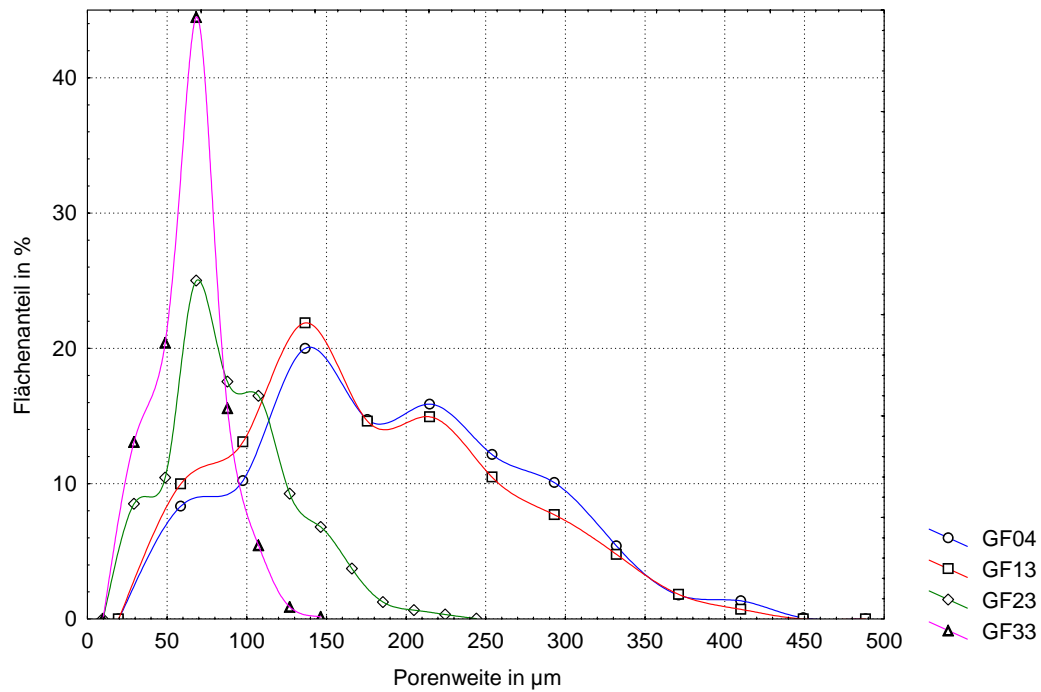


Abbildung 5.8: Porenweitenverteilung in den mit DMSO bzw. OMCS gefüllten Glasfilterproben

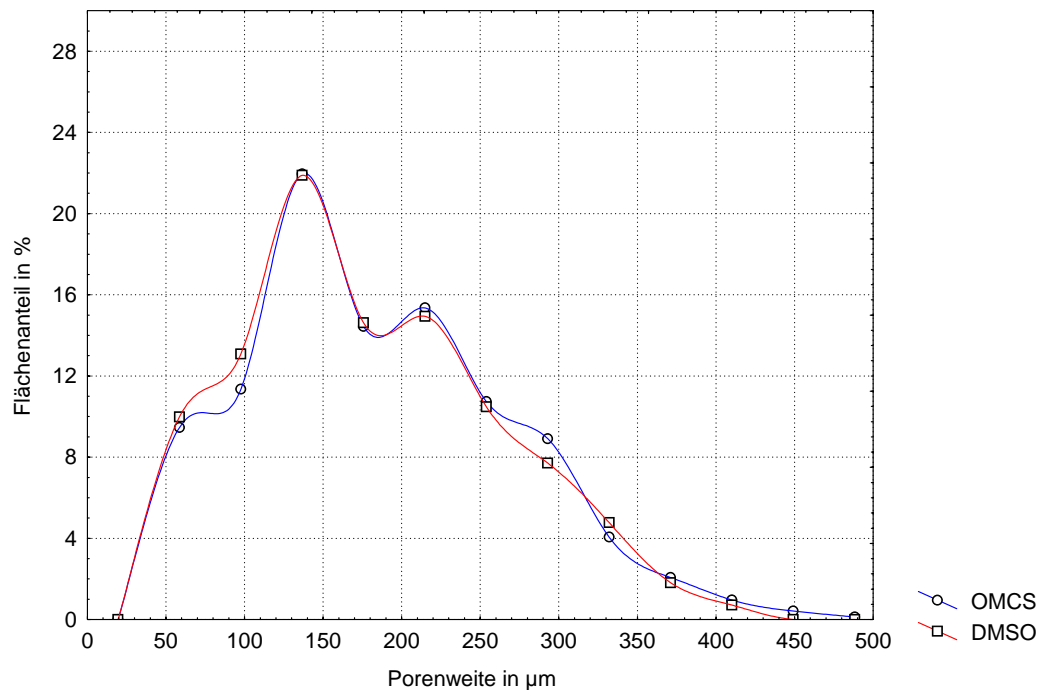


Abbildung 5.9: Vergleich der ermittelten Porenweitenverteilungen in den mit DMSO bzw. OMCS gefüllten Glasfilterproben der Porositätsklasse 1

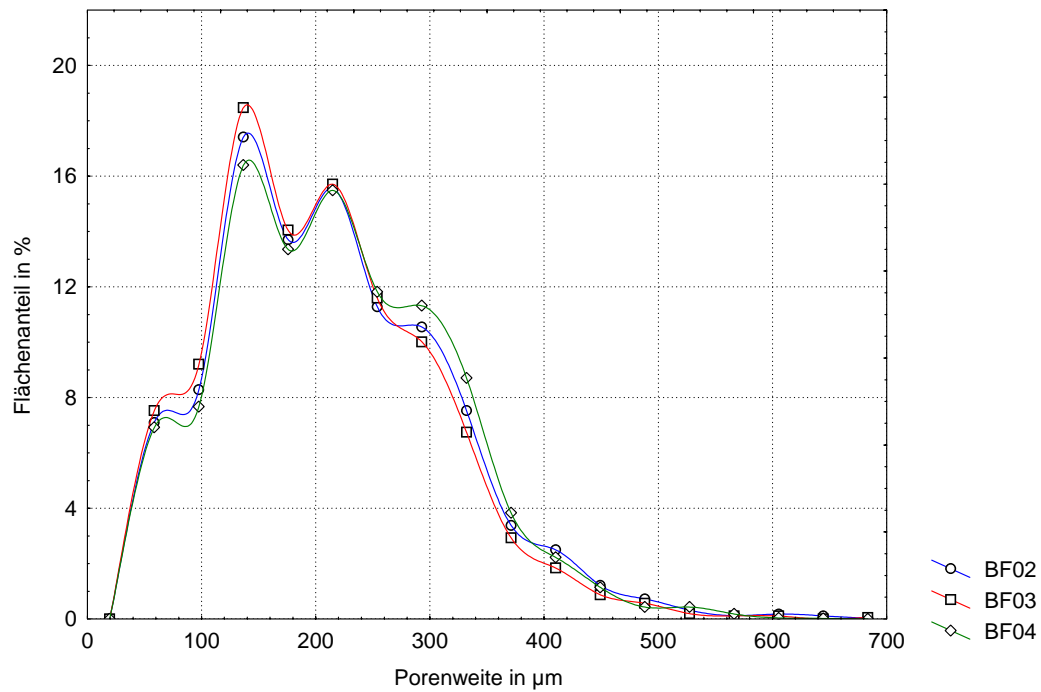


Abbildung 5.10: Porenweitenverteilung für die mit Wasser gefüllten Glasfilterproben der Porengrößenklasse 0

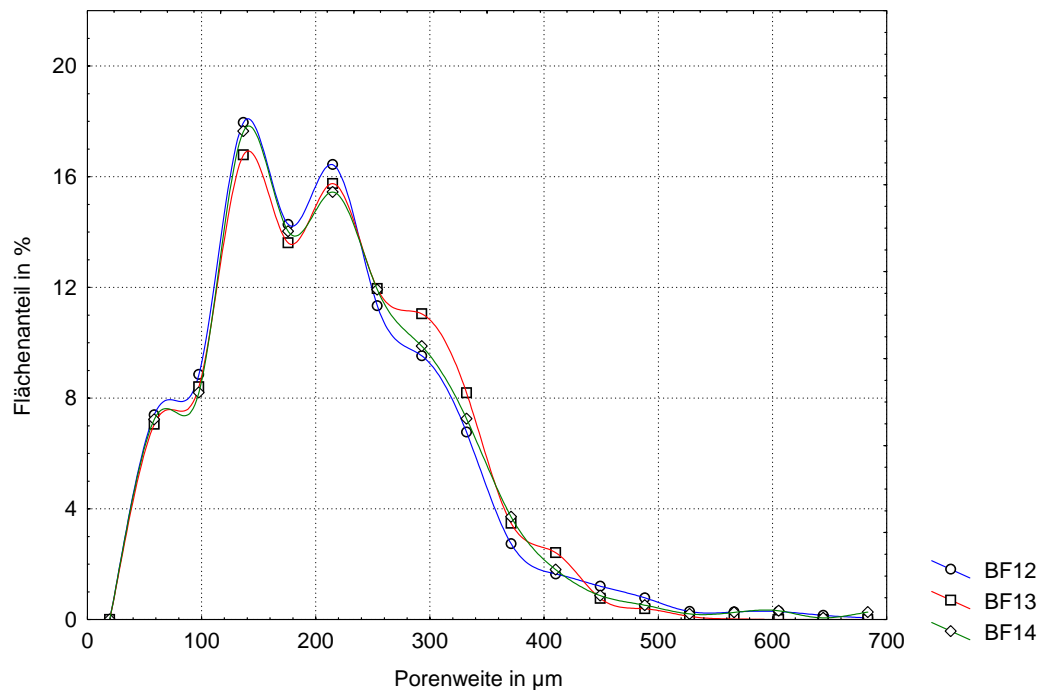


Abbildung 5.11: Porenweitenverteilung für die mit Wasser gefüllten Glasfilterproben der Porengrößenklasse 1

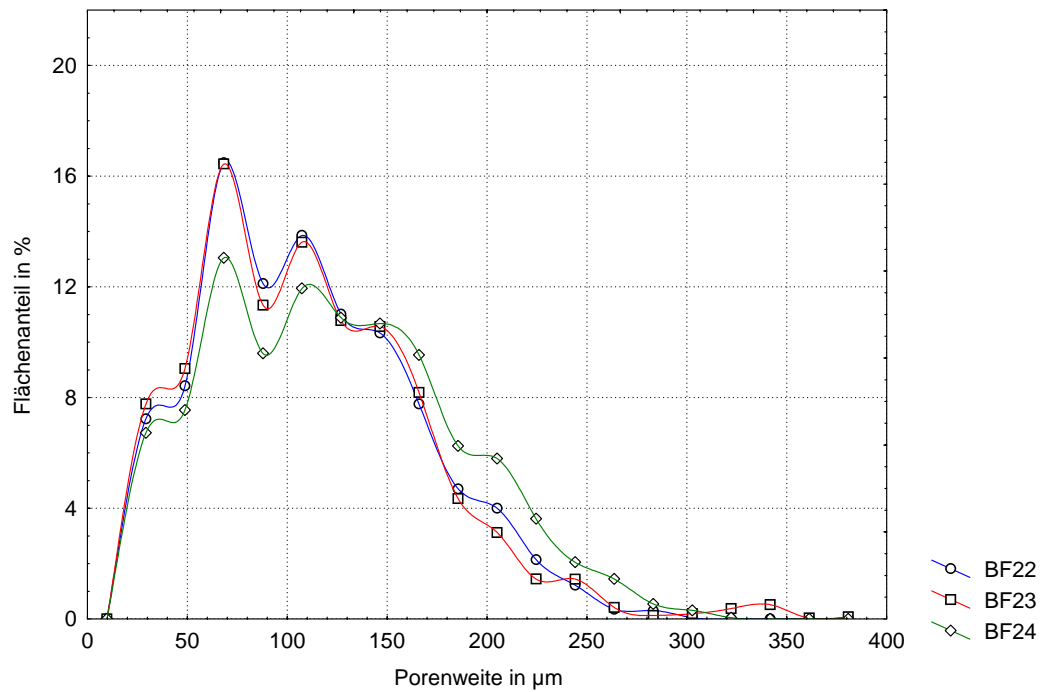


Abbildung 5.12: Porenweitenverteilung für die mit Wasser gefüllten Glasfilterproben der Porengrößenklasse 2

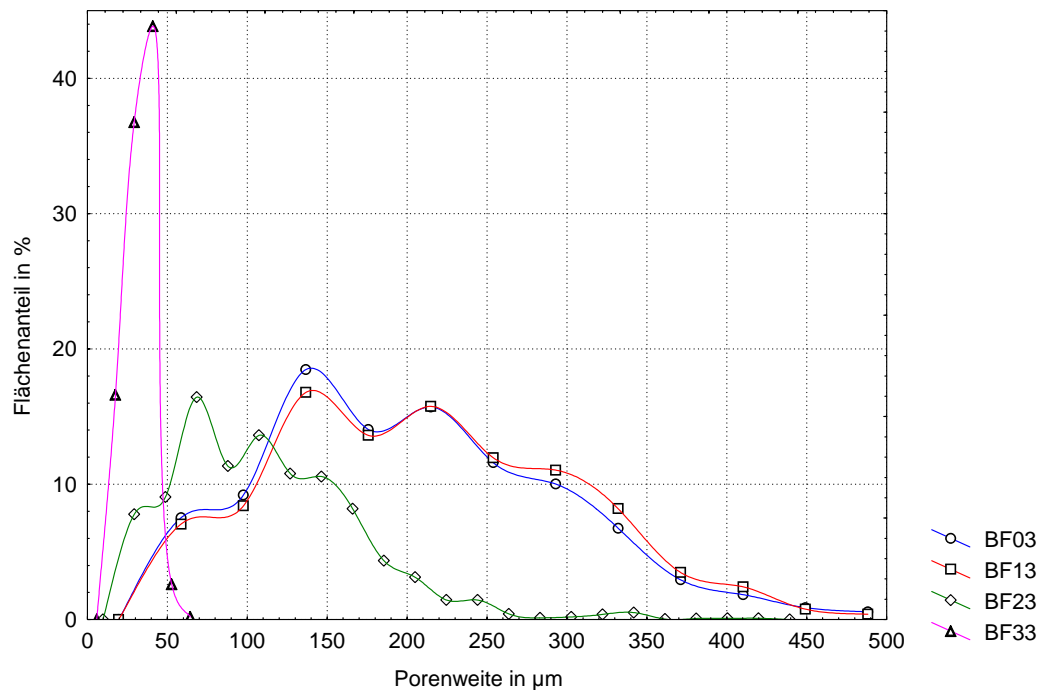


Abbildung 5.13: Porenweitenverteilung mit Wasser gefüllter Glasfilterproben unterschiedlicher Porengrößenklassen

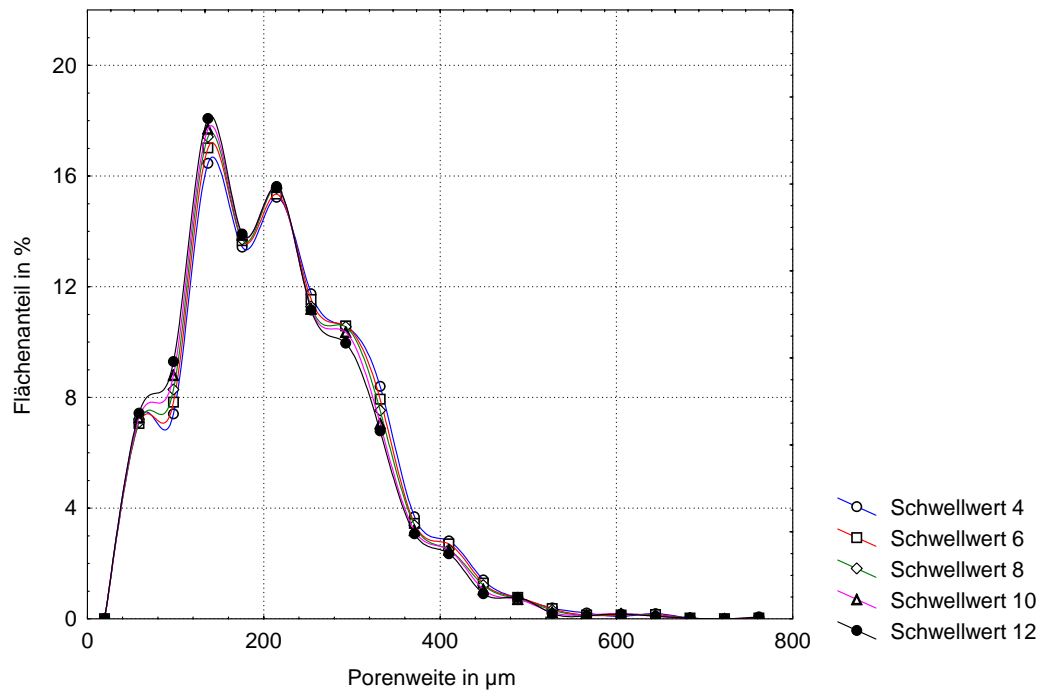


Abbildung 5.14: Porenweitenverteilung für die Glasfilterprobe BF02 abhängig vom Schwellwert

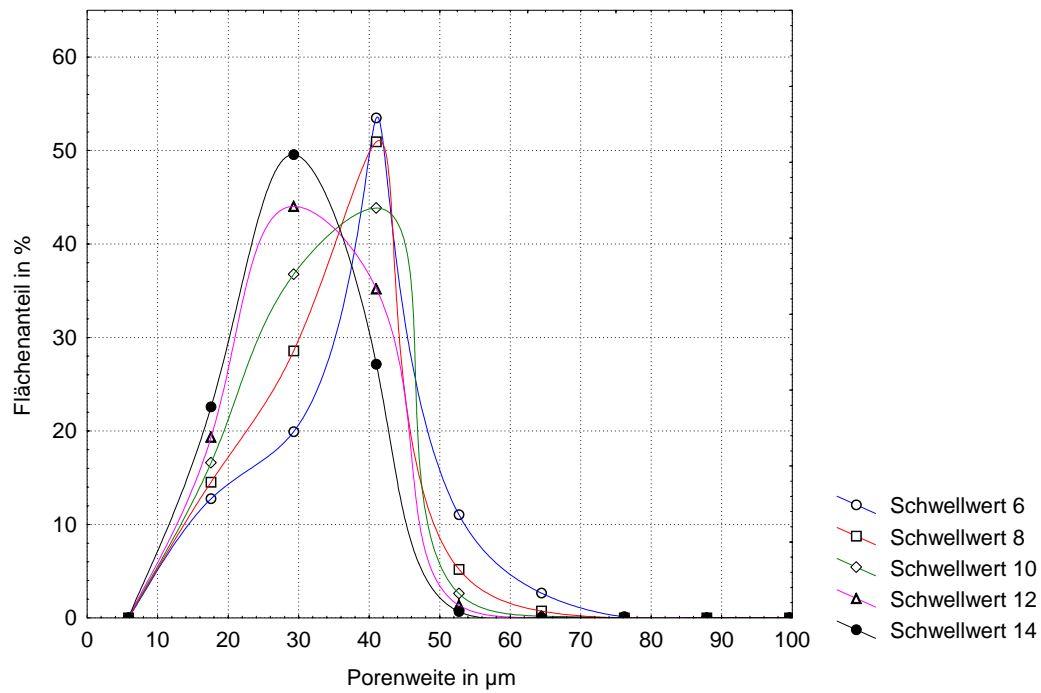


Abbildung 5.15: Porenweitenverteilung für die Glasfilterprobe BF33 abhängig vom Schwellwert

Neben der Porenweitenstatistik ergab die schichtweise Bildanalyse mit dem Programm PoreChann eine Aussage über die Zahl und die minimale Weite von Porenkanälen im Porensystem. Die Anzahl der durch PoreChann bei der Analyse der NMR-Mikroskopieaufnahmen ermittelten Porenkanäle hängt von der Mindestlänge (Anzahl an durchquerten Schichten) ab, die dem Programm vorgegeben wird und die ein Kanal aufweisen muß, um in der Statistik berücksichtigt zu werden.

Bei der kleinsten vorgegebenen Mindestlänge von 0,16 mm (8 Schichten) wurden bei der Bildanalyse mehrere tausend Kanäle ermittelt. Dagegen werden bei einer Mindestlänge von 2,50 mm (128 Schichten) keine Kanäle mehr ermittelt. Dies zeigt, daß der Verlauf der Transportwege durch die untersuchten Filtermaterialien nicht ausschließlich entlang einer Richtung senkrecht zur Bildebene erfolgt. Es haben auch Pfade, die parallel zur Schicht verlaufen, eine Bedeutung für den Stofftransport.

In der Abbildung 5.16 ist die Verteilung der minimalen Weiten für die durch PoreChann ermittelten Porenkanäle dargestellt. Diese Verteilungen von Engstellen der Porenkanäle umfassen einen deutlich schmaleren Größenbereich und liegen bei kleineren Maximalwerten, verglichen mit den Porenzentrenverteilungen für die gleichen Proben (siehe Abbildung 5.13). Hier wird deutlich, daß für den Stofftransport durch das Porensystem bzw. die Filterwirkung des Materials weniger die Verteilung der maximalen Porenweiten von Bedeutung ist, sondern die minimalen Weiten der Porenverbindungen.

In der Abbildung 5.17 ist ein Vergleich der minimalen Porenkanalweiten innerhalb der Filterprobe BF03 für verschiedene, in der Bildanalyse vorgegebene, Mindestlängen der Kanäle angegeben. Dabei zeigt sich insbesondere, daß die ermittelte Verteilung der Engstellen umso breiter wird, je kürzer die zu berücksichtigenden Kanäle werden. Vor allem der Anteil der kleineren Werte für die minimale Kanalweite nimmt bei kürzeren Kanälen zu. Dies spricht dafür, daß in dem Porensystem eine Reihe kleinerer Poren existieren, die mit benachbarten Poren verbunden sind, jedoch weniger Bedeutung für die Konnektivität des Porenraumes über größere Entfernungen haben.

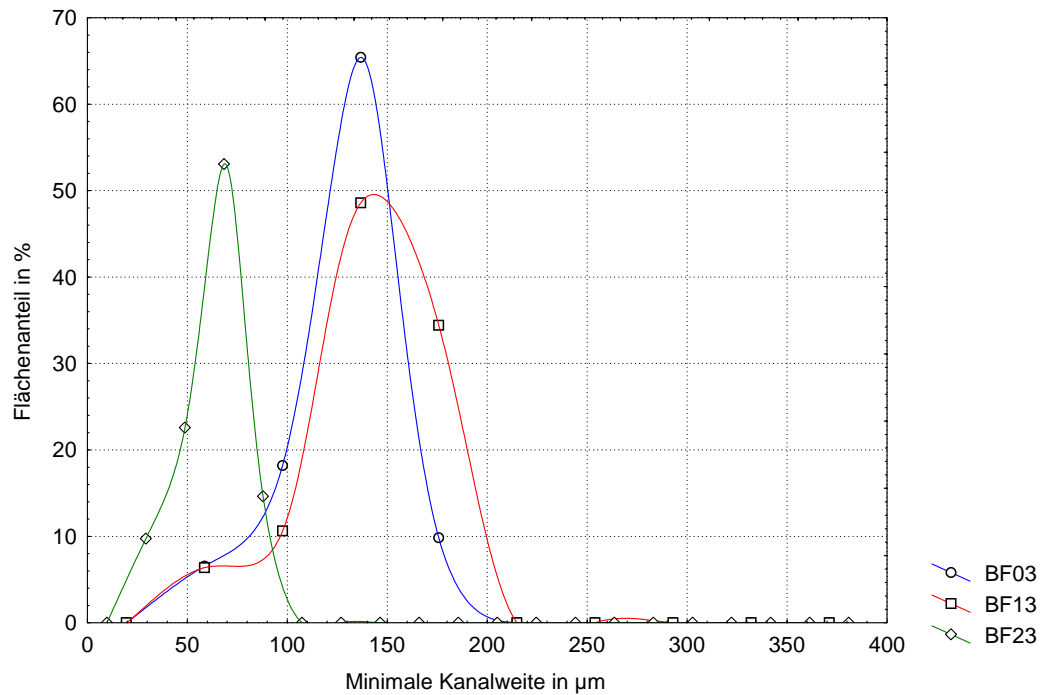


Abbildung 5.16: Verteilung minimaler Porenkanalweiten in Glasfilterproben unterschiedlicher nomineller Porengrößen

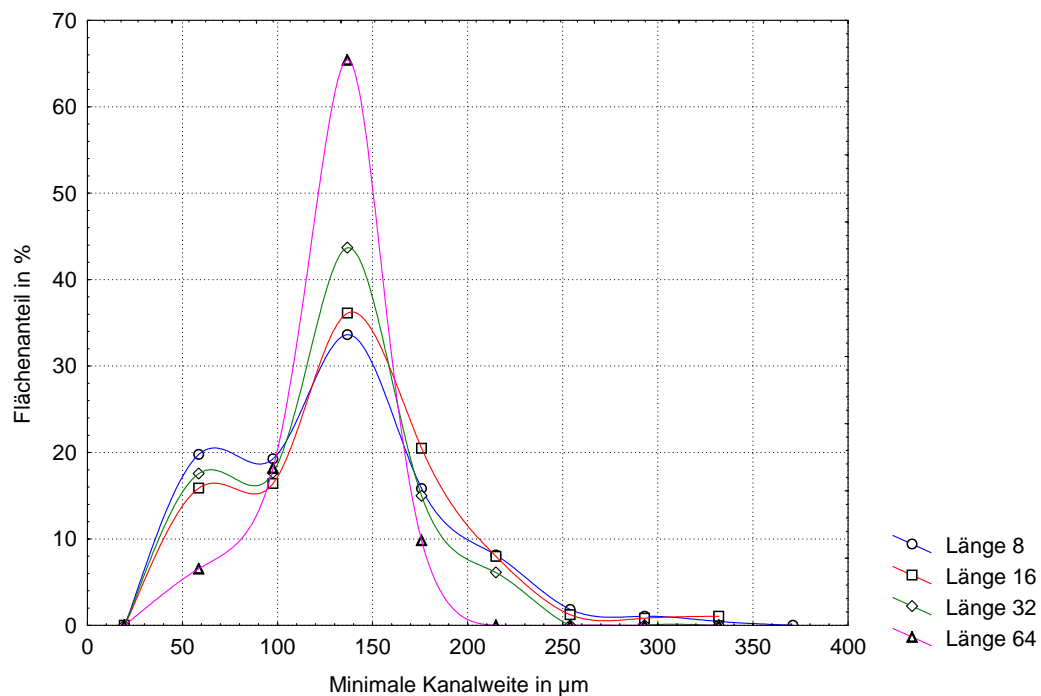


Abbildung 5.17: Verteilung minimaler Porenkanalweiten in der Glasfilterprobe BF03 für verschiedene Mindestkanallängen

5.3.2 Dreidimensionale Porenanalyse

Die dreidimensionale Bildanalyse der NMR-Mikroskopieaufnahmen der Glasfilter mittels CONAN ergab quantitative Aussagen über:

- die Größenverteilungen von Porenzentren (centers)
- die Größe von Engstellen (throats) und von Porenverbindungen (connections)

Die Ergebnisse für die untersuchten Glasfilterproben sind in den Abbildungen 5.18 bis 5.23 auf den Seiten 84 bis 86 dargestellt. Die Charakterisierung der Porennetzwerke erfolgte durch CONAN dabei durch Kugeln und Würfel als strukturierende geometrische Körper (structuring particle). Für die Auswertung mittels CONAN wurden wegen der höheren räumlichen Auflösung und des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses ausschließlich die NMR-Mikroskopieaufnahmen verwendet, bei denen Wasser als Intrusionsflüssigkeit eingesetzt worden war.

Die Abbildungen 5.18 bis 5.20 zeigen für die Glasfilterproben BF02, BF12 und BF23 die erhaltenen Größenverteilungen für Porenzentren, Engstellen und Verbindungen. Ähnlich wie bei den Ergebnissen der schichtweisen Bildverarbeitung zeigten sich für die Glasfilter BF02 (nominelle Porengröße 160 - 250 μm) und BF12 (nominelle Porengröße 100 - 160 μm) übereinstimmende Größenverteilungen. Das Maximum der Porenzentrengrößen lag in einem Bereich von 120 - 180 μm . Für beide Proben lag die Weite der größten ermittelten Porenzentren im Bereich von 250 - 300 μm . Diese Größenverteilung der Porenzentren liegt mit ihrem Maximum bei vergleichbaren Werten wie die Ergebnisse der schichtweisen Bildverarbeitung (siehe Abbildung 5.10 und 5.11). Für die Probe BF23 (nominelle Porengröße 40 - 100 μm) wurde ein Maximum der Porenzentrengröße im Bereich von 60 - 100 μm ermittelt, was in sehr guter Übereinstimmung mit den Herstellerangaben und den Ergebnissen der schichtweisen Bildverarbeitung (siehe Abbildung 5.12) steht.

Bei allen drei Proben zeigte sich eine Übereinstimmung in den Größenverteilungen von Porenverbindungen und Engstellen, die ihr Häufigkeitsmaximum insgesamt bei kleineren Werten als die Porenzentrengröße haben. Die Größen-

verteilung der Engstellen bzw. Porenverbindungen sind um ca. 2 - 3 Voxelgrößen gegenüber den Porenzentrengößen verschoben. Diese Tatsache zeigt, daß die Beschreibung der realen Porensysteme innerhalb der untersuchten Glasfiltermaterialien durch ein Modell von Porenzentren, die über Engstellen verknüpft sind, gerechtfertigt scheint. Für die Filterwirkung der untersuchten Materialien dürfte dabei die ermittelte Größenverteilung der Porenverbindungen von höherer Bedeutung sein als die Größenverteilung der Porenzentren. Andererseits überlagerten sich die Größenverteilungen der Engstellen und Porenverbindungen mit den Porenzentrengößen. Daran zeigt sich, ähnlich wie bei der visuellen Inspektion der entsprechenden NMR-Mikroskopieaufnahmen, daß die Abgrenzung des Porenraumes in Porenzentren und Engstellen nur eingeschränkt möglich ist und die Beschreibung der untersuchten realen porösen Materialien durch ein solches Porennetzwerk Modellcharakter besitzt.

Abbildung 5.21 zeigt die Abhängigkeit der ermittelten Größenverteilung der Porenzentren vom Schwellwert bei der Binarisierung der Grauwertbilder am Beispiel der Probe BF02. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der schichtweisen Bildanalyse zeigt sich ein geringer Einfluß der Wahl des Schwellwertes auf die erhaltene Größenverteilung. Erst bei einer Verringerung der Grauwertschwelle auf einen Wert, der innerhalb des Rauschpegels des Bildes liegt (für die genannte Probe bei einem Wert von 9), zeigt sich eine deutliche Abweichung der ermittelten Porenzentrenverteilung.

Die Abbildungen 5.22 und 5.23 zeigen einen Vergleich der ermittelten Größenverteilungen für die Porenzentren in unterschiedlichen Glasfilterproben bezogen auf Kugeln oder Würfel als strukturierende Elemente. Dabei zeigt sich, daß durch die Beschreibung des Porennetzwerkes mittels eines würfelförmigen Strukturelementes kleinere Weiten für die Porenzentren erhalten werden. Das Verhältnis der ermittelten Porengrößenverteilungen zwischen den unterschiedlichen Filterproben ist dagegen für beide strukturierende Elemente vergleichbar. Diese Ergebnisse zeigen, daß für eine vergleichende Untersuchung ähnlicher Materialien die Form des verwendeten Geometriemodells für die Beschreibung der Porengröße von geringem Einfluß ist, während sie bei der absoluten Bestimmung der Porengrößen berücksichtigt werden muß.

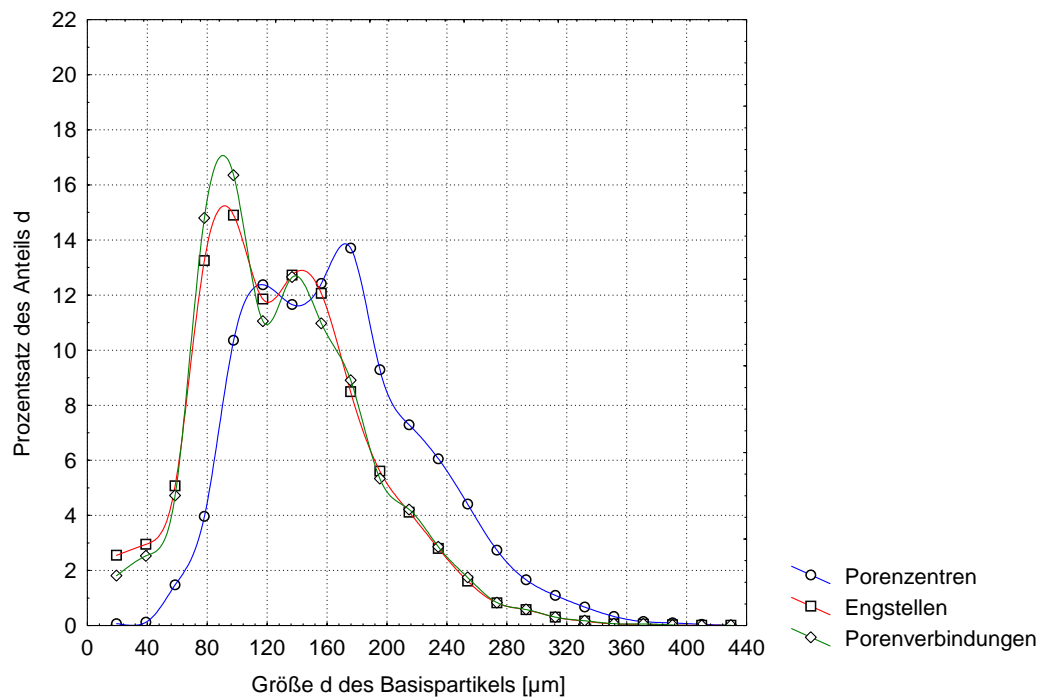


Abbildung 5.18: Häufigkeitsverteilung der Größe der Porenzentren, Engstellen und Porenverbindungen in der Glasfilterprobe BF02 (strukturierendes Element Kugel)

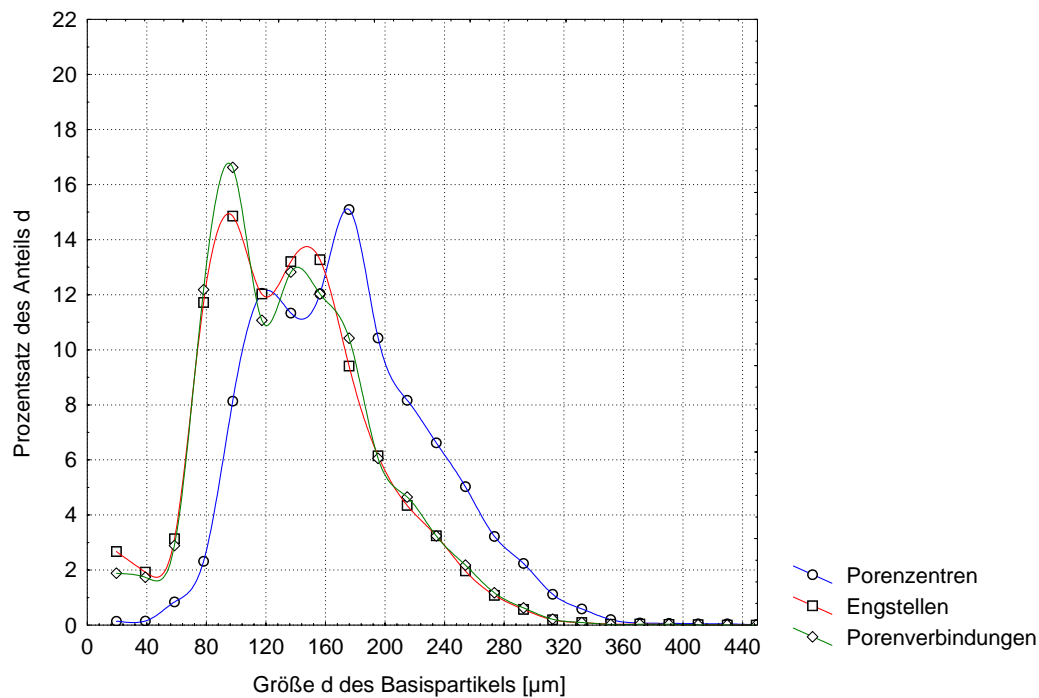


Abbildung 5.19: Häufigkeitsverteilung der Größe der Porenzentren, Engstellen und Porenverbindungen in der Glasfilterprobe BF12 (strukturierendes Element Kugel)

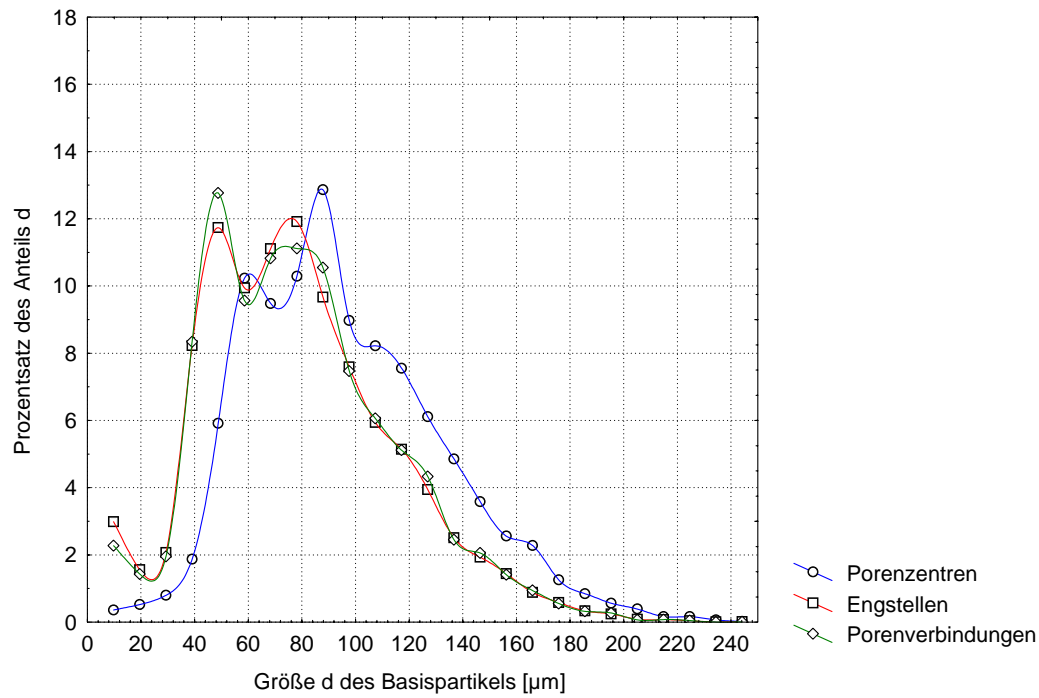


Abbildung 5.20: Häufigkeitsverteilung der Größe der Porenzentren, Engstellen und Porenverbindungen in der Glasfilterprobe BF23 (strukturierendes Element Kugel)

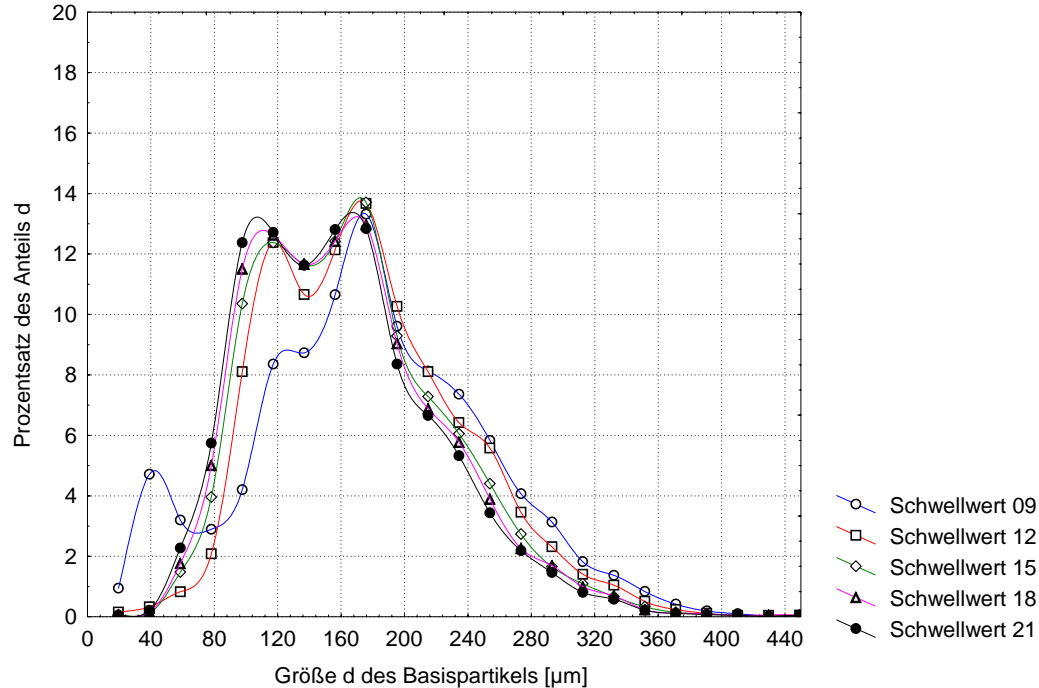


Abbildung 5.21: Abhängigkeit der ermittelten Porenzentrengößen in der Glasfilterprobe BF02 vom Graustufenschwellwert (strukturierendes Element Kugel)

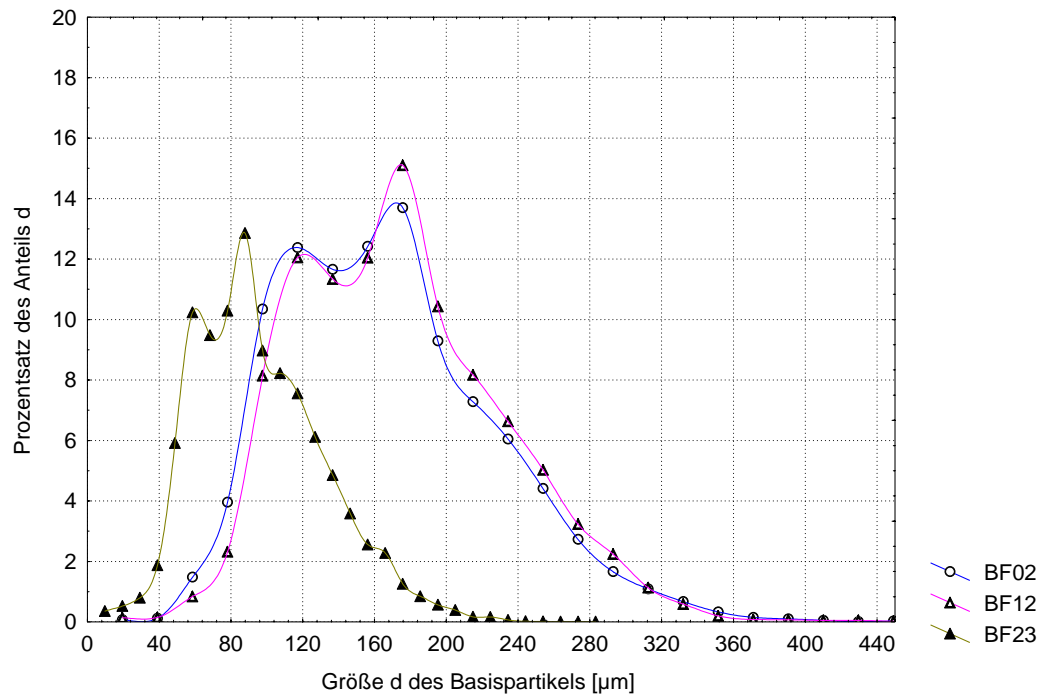


Abbildung 5.22: Häufigkeitsverteilung der Porenzentrengößen in den Glasfilterproben BF02, BF12, BF23 (strukturierendes Element Kugel)

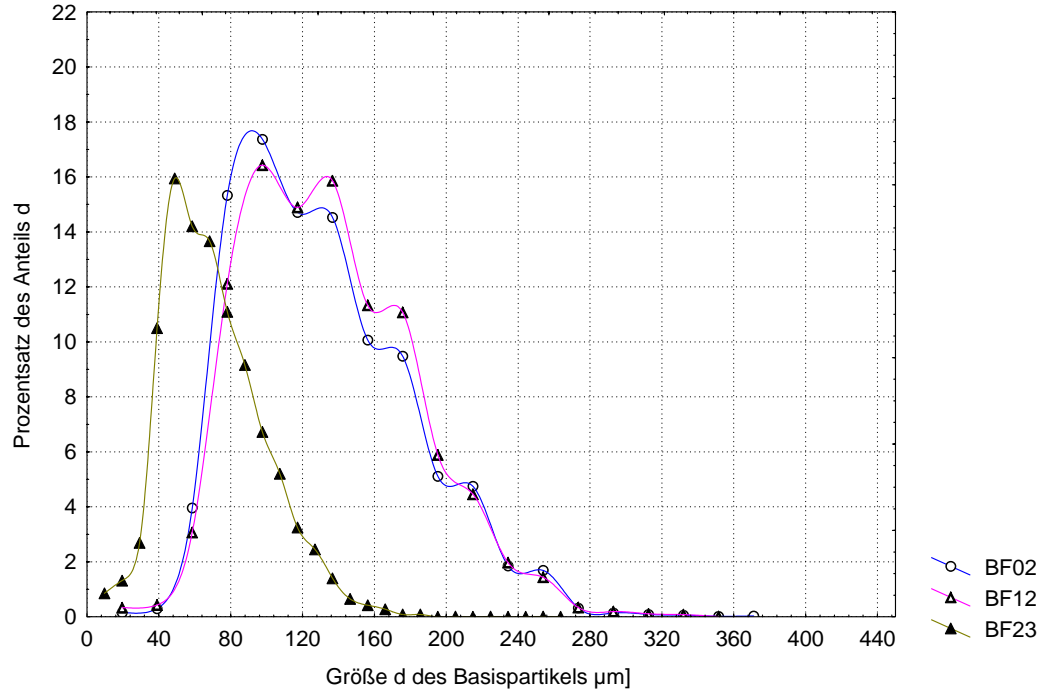


Abbildung 5.23: Häufigkeitsverteilung der Porenzentrengößen in den Glasfilterproben BF02, BF12, BF23 (strukturierendes Element Kubus)

5.4 Ergebnisse für PE-Sintermaterialien

5.4.1 Schichtenanalyse

Für die Sintermaterialproben aus Polyethylen erfolgte eine schichtweise Analyse analog zu den Glasfilterproben. Für die quantitative Auswertung wurden dabei die NMR-Mikroskopieaufnahmen mit Wasser als Intrusionsflüssigkeit verwendet, da diese ein höheres Signal-Rausch-Verhältnis gegenüber den mit DMSO bzw. OMCS gefüllten Proben aufwiesen.

Die Abbildung 5.24 zeigt die so ermittelten Porenweitenverteilungen für die untersuchten PE-Sintermaterialproben. Die erhaltenen Größenverteilungen spiegeln dabei nur eingeschränkt die Herstellerangaben zu den nominellen Porengrößen wider. Das Maximum der ermittelten Porenweitenverteilungen liegt für alle drei Materialproben im Bereich von 60 bis 70 μm . Dabei ergibt sich eine weitgehende Übereinstimmung der Porenweitenverteilungen zwischen den Proben PE23 und PE43 (nominelle Porenweite 20 bzw. 40 μm), während für die Probe PE83 eine Verbreiterung zu höheren Porenweiten erkennbar ist. Insgesamt ist die Verteilung der Porenweiten bei den PE-Sintermaterialien schmaler, verglichen mit den Ergebnissen für die Glasfilter.

Eine mögliche Erklärung für die Übereinstimmung in den Porenweiten bei den Proben PE23 und PE43 wäre eine zu geringe Auflösung in den NMR-Mikroskopieaufnahmen, die insbesondere bei der Probe PE23 mit den nominell kleinsten Poren zu einer Abweichung in den bestimmten Porenweiten in Richtung höherer Werte führen würde.

Um genauere Aussagen über die Struktur der PE-Sintermaterialien mit den nominellen Porengrößen von 20 bzw. 40 μm zu erhalten, wurden von diesen elektronenmikroskopische Abbildungen der Oberfläche angefertigt. Ziel war es, durch diese hochauflösende Mikroskopiemethode mögliche Unterschiede in den Porengrößenverteilungen der betreffenden PE-Sintermaterialien zu erkennen. Die Abbildungen 5.25 und 5.26 zeigen die erhaltenen Elektronenmikroskopieaufnahmen, die mit 300-facher Vergrößerung die Granulatstruktur der PE-Sintermaterialien darstellen. Die Bilder zeigen deutlich die Struktur der Festkörpermatrix, die aus einzelnen, nahezu kugelförmigen Körnern aufgebaut ist.

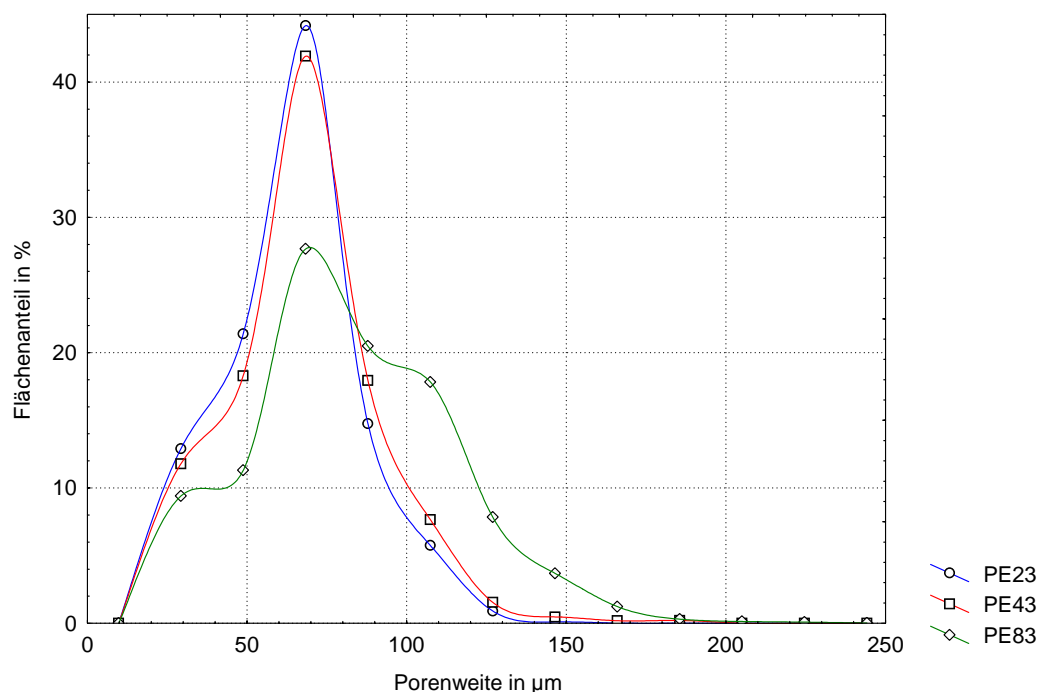


Abbildung 5.24: Porenweitenverteilung mit Wasser gefüllter Proben von PE-Sintermaterialien

Es zeigt sich bei der visuellen Inspektion dieser Aufnahmen kein wesentlicher Unterschied in der Größe und Verteilung der Hohlräume zwischen diesen PE-Partikeln, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der NMR-Mikroskopie und den Resultaten der Hg-Porosimetriemessungen (siehe Abschnitt 4.2) steht. Die Ergebnisse der NMR-Mikroskopie legen daher in Übereinstimmung mit den Resultaten aus der Quecksilberporosimetrie und der Elektronenmikroskopie nahe, daß die Herstellerangaben zu den Porengrößen in den betreffenden Polyethylensintermaterialien nicht die tatsächlichen Verhältnisse für die untersuchten Materialsysteme widerspiegeln. Es ergaben sich für die unterschiedlichen PE-Sintermaterialproben Maxima in der Porenweitenverteilung im Bereich von etwa 40 bis 60 μm , wobei die Proben der Reihe PE80 (nominellen Porenweite 80 μm) gegenüber den beiden anderen Materialien der Reihen PE40 und PE20 (nominellen Porenweite 40 μm bzw. 20 μm) etwas größere Poren aufwiesen.

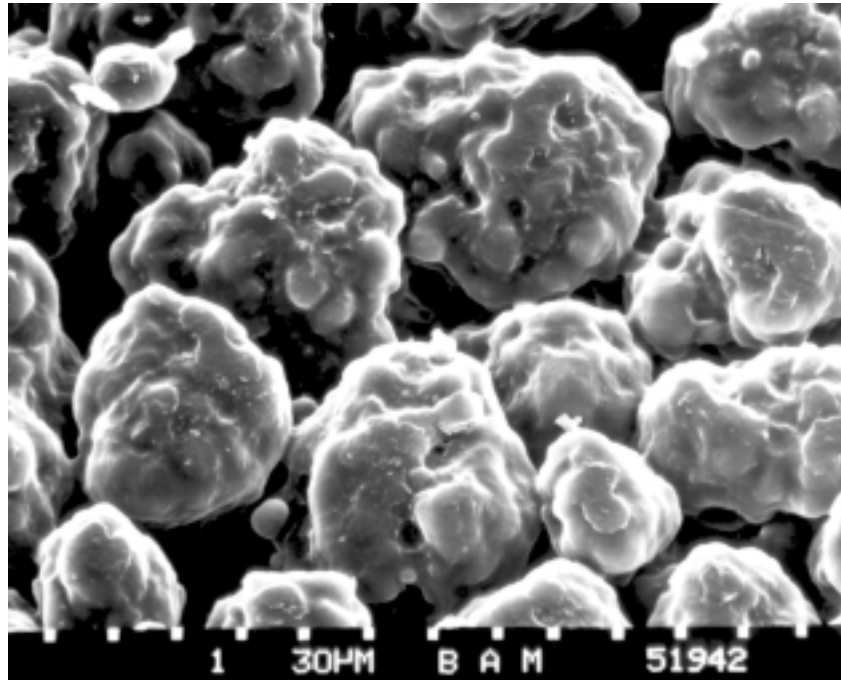


Abbildung 5.25: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des PE-Sintermaterials mit der nominellen Porengröße von 20 μm

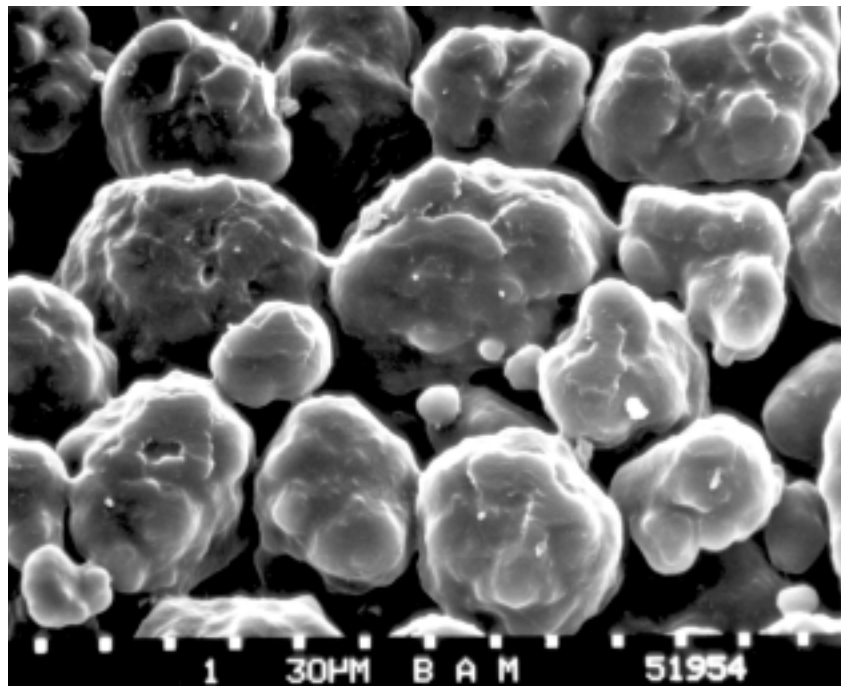


Abbildung 5.26: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des PE-Sintermaterials mit der nominellen Porengröße von 40 μm

5.4.2 Dreidimensionale Porenanalyse

Ähnlich wie bei den Glasfilterproben erfolgte auch für die NMR-Mikroskopieaufnahmen der wassergefüllten PE-Sintermaterialproben eine dreidimensionale Bildanalyse mit CONAN. Die Abbildungen 5.27, 5.28 und 5.29 zeigen die Ergebnisse dieser Bildverarbeitung. Die ermittelten Größenverteilungen der Porenzentren stimmen mit Ergebnissen der schichtweisen Bildverarbeitung überein. Für die Proben PE23 und PE43 finden sich übereinstimmende Größenverteilungen für Porenzentren, Porenverbindungen und Engstellen. Die entsprechenden Verteilungen sind bei der Probe PE83 zu etwas höheren Werten verschoben.

Die Größenverteilungen von Porenverbindungen und Engstellen stimmen bei allen drei Proben weitgehend überein und sind in ihrem Maximum um ca. $20\text{ }\mu\text{m}$ zu kleineren Werten gegenüber den Porenzentren verschoben. Insgesamt sind die ermittelten Größenverteilungen für Porenzentren und Engstellen schmaler gegenüber den untersuchten Glasfiltermaterialien, was darauf hindeutet, daß die Struktur des Porensystems homogener ist.

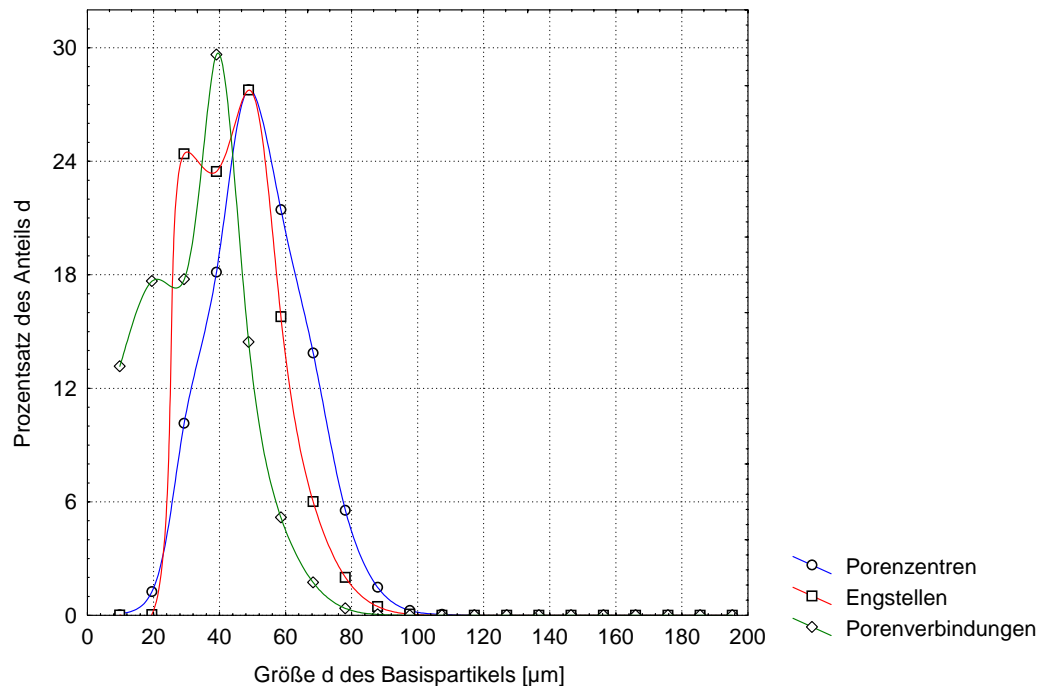


Abbildung 5.27: Häufigkeitsverteilung der Größe der Porenzentren, Engstellen und Porenverbindungen in der PE-Sinterprobe PE23 (strukturierendes Element Kugel)

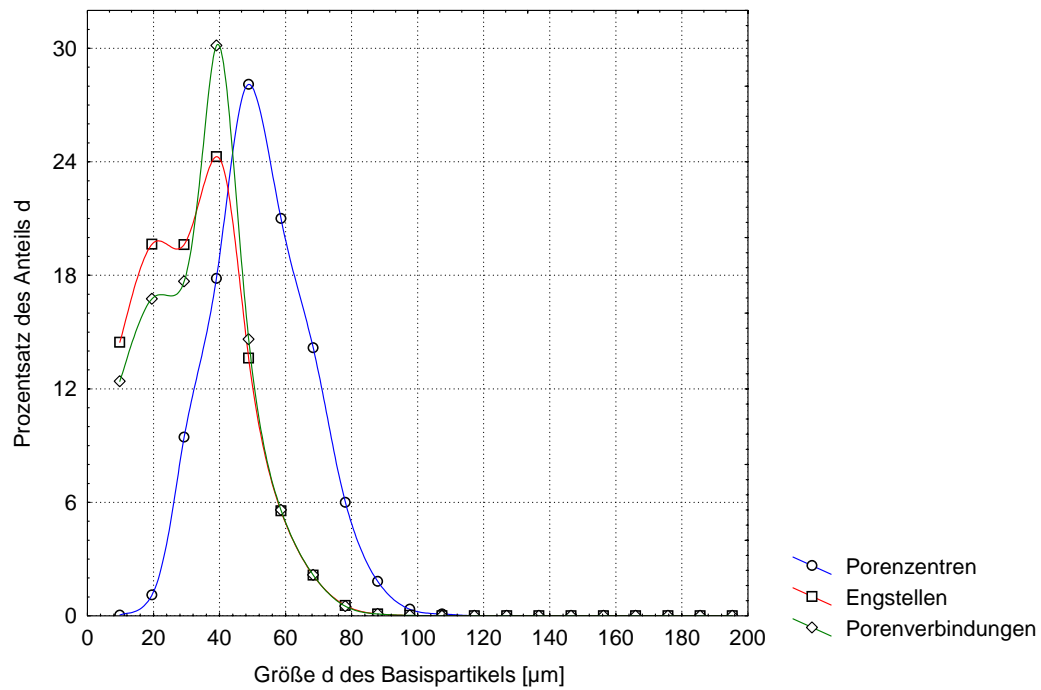


Abbildung 5.28: Häufigkeitsverteilung der Größe der Porenzentren, Engstellen und Porenverbindungen in der PE-Sinterprobe PE43 (strukturierendes Element Kugel)

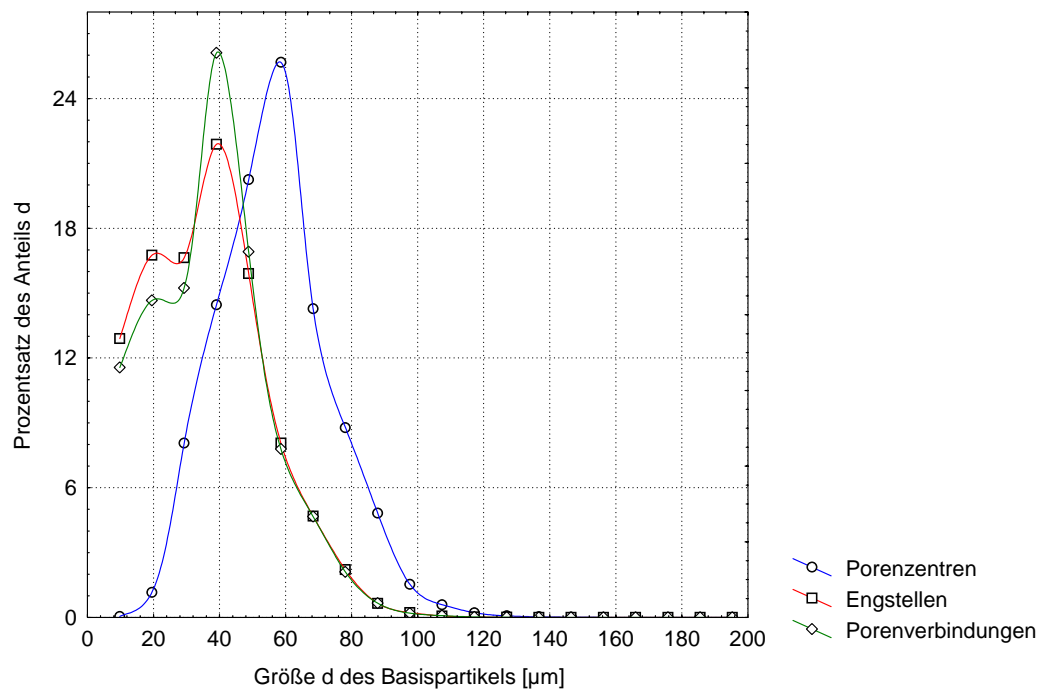


Abbildung 5.29: Häufigkeitsverteilung der Größe der Porenzentren, Engstellen und Porenverbindungen in der PE-Sinterprobe PE83 (strukturierendes Element Kugel)

Kapitel 6

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der ^1H -NMR-mikroskopischen Untersuchung von großporigen Materialien, bei denen eine direkte Abbildung des Porensystems mit Hilfe einer Flüssigkeitsintrusion erreicht werden kann.

Im Rahmen der Arbeit wurden, gegenüber bisher durchgeführten Untersuchungen an Modellsystemen aus Kugelpackungen, geeignete poröse Realproben ausgewählt und NMR-mikroskopisch untersucht. Speziell wurden Borosilikat-Glasfilter und Polyethylen-Sintermaterialien auf Grund ihrer Eigenschaften und der vorhandenen Poren im Größenbereich oberhalb von $10\text{ }\mu\text{m}$ als Modellsysteme für die quantitative Bestimmung von Porenparametern aus dreidimensionalen NMR-Mikroskopieaufnahmen verwendet.

Für die unterschiedlichen Materialien wurden aus Volumenbestimmungen und Differenzwägungen Porositäten bestimmt. Dabei zeigten sich nur geringe Unterschiede zwischen Gesamtporosität und offener Porosität, was die Annahme stützte, daß die Poren in den ausgewählten Materialsystemen von außen zugänglich und damit über eine Flüssigkeitsintrusion NMR-mikroskopisch abbildbar waren.

Für die NMR-mikroskopischen Untersuchungen wurden verschiedene Flüssigkeiten als geeignet für eine Intrusion in die Porensysteme ausgewählt: Dimethylsulfoxid, Octamethylcyclotetrasiloxan und Wasser. Durch systematische Veränderung der Konzentration von paramagnetischen Zusätzen ($\text{Gd}(\text{FOD})_3$ bzw. CuSO_4) wurde die Relaxationszeit für die Protonen der Intrusionsflüssigkeit verändert.

Es konnte gezeigt werden, daß eine dreidimensionale Abbildung der unter-

suchten realen Porensysteme bis zu einer räumlichen Auflösung von ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ möglich ist. Die erforderlichen Meßzeiten konnten durch den Zusatz von Relaxationsreagenzien zu den Intrusionsflüssigkeiten um den Faktor 10 verkürzt werden, nehmen aber mit der Verkleinerung der Voxelgröße in den 3D-Bildern exponentiell zu. Das Signal-Rausch-Verhältnis war daher der wichtigste Limitierungsfaktor für die erreichbare räumliche Auflösung. Bei einer weiteren Steigerung der räumlichen Auflösung auf Werte der Voxelgröße unterhalb von $10\text{ }\mu\text{m}$ wird das SNR so gering, daß die Grauwerte für die Bildbereiche innerhalb und außerhalb der Poren nicht mehr eindeutig unterscheidbar sind.

Durch die Verwendung von PE-Kapillaren, deren Größe durch optische Mikroskopiemessungen kalibriert wurde, konnte in ausgewählten NMR-Mikroskopieaufnahmen die korrekte Wiedergabe von Objektdimensionen überprüft und die ermittelten Werte für die räumliche Auflösung der Aufnahmen kontrolliert werden. Ein Vergleich der aus den Bildern ermittelten Kapillardurchmesser mit den Ausgangswerten zeigte Abweichungen im Bereich von maximal 5 %, die jedoch überwiegend auf den Einfluß von Randvoxeln zurückzuführen waren.

Die erhalten NMR-mikroskopischen 3D-Daten lieferten eine direkte dreidimensionale Darstellung des offenen Porenraumes in den untersuchten Materialproben. Es wurden auf dieser Basis verschiedene Bildverarbeitungsprogramme verwendet, um aus den Abbildungen quantitative Porenparameter zu ermitteln.

Zum einen wurde ein eigenes Bildverarbeitungsprogramm basierend auf der Programmiersprache C++ entwickelt, welches unter Verwendung einer Bibliothek von Bildverarbeitungsoperationen (HORUS) sequentiell alle Schichten eines 3D-Bilddatensatzes analysiert. Damit konnten Porositäten, die Größenverteilung von Porenzentren und der Verlauf von Porenkanälen senkrecht zur Schichtebene ermittelt werden.

Zum anderen wurde mittels einer kommerziellen Bildverarbeitungssoftware (CONAN[®]) eine dreidimensionale Analyse der Bilddaten vorgenommen. Dabei wurden für die Porensysteme aus den NMR-mikroskopischen Abbildungen das Netzwerk aus Porenzentren und Porenverbindungen ermittelt und hinsichtlich von Konnektivität und Größenverteilung der Poren untersucht.

Die Ergebnisse der schichtweisen Bildverarbeitung für die Glasfiltermaterialien zeigen deutliche Unterschiede in den Porengrößenverteilungen zwischen den Glasfiltern der Porengrößenklassen 1, 2 und 3, die mit den Unterschieden in den nominellen Porengrößenangaben durch die Hersteller gut übereinstimmen. Für die Glasfilter der Porengrößenklassen 0 und 1 wurden ähnliche Porenweitenverteilungen ermittelt. Die Maxima der ermittelten Porenweitenverteilungen lagen im Bereichen der nominellen Porengrößen, wobei jedoch auch Porenweiten in den Materialien auftraten, die oberhalb der Herstellerangaben lagen. Für eine Reihe der Glasfilter wurde die Verteilung der minimalen Porenkanalweiten ermittelt. Die häufigsten Werte für diese Engstellengrößen liegen bei kleineren Porenweiten gegenüber der Größenverteilung der Porenzentren.

Die Ergebnisse der dreidimensionalen Bildanalyse mit CONAN[®] stimmten bei den Glasfilter sowohl für die absoluten Werte der ermittelten häufigsten Porenweiten als auch für die relative Porengrößenverteilung der unterschiedlichen Glasfiltermaterialien mit den Ergebnissen der schichtweisen Bildverarbeitung überein.

Auch bei den untersuchten Proben von Polyethylen-Sintermaterialien wurden mit schichtweiser Bildverarbeitung und dreidimensionaler Bildanalyse übereinstimmende Porenweitenverteilungen ermittelt. Dabei zeigten sich ähnliche Ergebnisse für die PE-Sintermaterialien mit den nominellen Porengrößen von 20 und 40 μm . Dieses Ergebnis stimmt mit den Resultaten der Hg-Porosimetrie überein, die für diese beiden Materialien ebenfalls übereinstimmende Porenweiten ermittelte.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß der Einfluß der Schwellwertsetzung auf die quantitativen Ergebnisse von der Qualität der verwendeten NMR-Mikroskopiebilder abhing. Je höher das Signal-Rausch-Verhältnis in den Bildern war, umso geringer war der Einfluß des Schwellwertes auf die erhaltenen Porengrößenverteilungen. Bei ausreichendem Bildkontrast lassen sich deshalb aus den NMR-Mikroskopieaufnahmen Porenweitenverteilungen ermitteln, ohne daß die Schwellwertsetzung zu einer wesentlichen Veränderung der ermittelten quantitativen Angaben führt.

Für ausgewählte Glasfilterproben erfolgte ein Vergleich der NMR-Mikroskopie-

bilder mit Aufnahmen der Mikro-Computertomographie. Beide Verfahren lieferten zueinander komplementäre Informationen, da durch die Röntgentomographie die direkte Abbildung der Feststoffmatrix erfolgte. Ein Vergleich der Aufnahmen beider Verfahren für die jeweils gleiche Materialprobe zeigte eine gute Übereinstimmung für die Abbildung des Porenraumes, was als weiterer Hinweis auf den überwiegenden Anteil offener Porosität in den Proben gewertet wurde.

Für die Glasfilterproben mit den kleineren Poren (Sorte 2 und 3) sowie für die PE-Sintermaterialproben wurden außerdem Quecksilberporosimetriemessungen durchgeführt. Ein Vergleich der häufigsten Porenweiten zeigte, daß die Hg-Intrusion kleinere Werte als die Bildverarbeitung lieferte. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, daß Engstellen in den untersuchten Porensystemen zu kleineren Porenweiten im Ergebnis der Quecksilberintrusion führen. Allgemein ließ sich zeigen, daß die direkte Ermittlung quantitativer Porenparameter für großporige Materialien, bei denen herkömmliche indirekte Porosimetrieverfahren ungeeignet sind, aus NMR-mikroskopischen 3D-Aufnahmen möglich ist. Ein Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Bildverarbeitungsalgorithmen (schichtweise und dreidimensional) zeigt eine gute Übereinstimmung in den ermittelten Porenweitenverteilungen. Die digitale Bildanalyse von NMR-Mikroskopieaufnahmen bietet eine Möglichkeit zur zerstörungsfreien dreidimensionalen Analyse des offenen Porensystems bei Materialien mit Porengrößen oberhalb von $10\text{ }\mu\text{m}$.

Literaturverzeichnis

- [1] HAYNES, J. M.: Porosity: Characteristics and techniques of investigation. In: *Encyclopedia of material science and engineering*. Pergamon Press, 1986, S. 3830–3839
- [2] BALDWIN, C. A. ; SEDERMANN, A. J. ; MANTLE, M. D. ; ALEXANDER, P. ; GLADDEN, L. F.: Determination and characterization of the structure of a pore space from 3D volume images. In: *J. Colloid Interface Sci.* 181 (1996), S. 79–92
- [3] DULLIEN, F. A. L.: *Porous media - Fluid transport and pore structure*. Academic Press New York, 1992
- [4] PAULI, J. ; SCHEYING, G. ; MÜGGE, C. ; ZSCHUNKE, A. ; LORENZ, P.: Determination of the pore widths of highly porous materials with NMR microscopy. In: *Fresenius J. Analyt. Chem.* 357 (1997), S. 508–513
- [5] PAPAVALASSIOU, G. ; MILIA, F. ; FARDIS, M. ; RUMM, R. ; LAGANAS, E. ; JARH, O. ; SEPE, A. ; BLINC, R. ; PINTA, M. M.: ^1H nuclear magnetic resonance imaging of water diffusion in hardened cement pastes. In: *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1993), S. 2109–2111
- [6] KLEMM, A. ; MÜLLER, H.-P. ; KIMMICH, R.: NMR microscopy of pore-space backbones in rock, sponge, and sand in comparison with random percolation model objects. In: *Phys. Rev. E* 55 (1997), S. 4413–4422
- [7] BOUCHER, E. A.: Review -Porous materials: structure, properties and capillary phenomena. In: *J. Mater. Sci.* 11 (1976), S. 1734–1750
- [8] OSMENT, P. A. ; PACKER, K. J. ; TAYLOR, M. J. ; ATTARD, J. J. ; CARPENTER, T. A. ; HALL, L. D. ; DORAN, S. J.: NMR imaging of fluids in porous solids. In: *Phil. Trans. R. Soc. London A* 333 (1990), S. 441–452
- [9] EVERETT, D. H.: Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. Appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Part I. In: *Pure Appl. Chem.* 31 (1972), S. 577–638

- [10] ROSSI-DORIA, P. R.: Porous materials: Structure and properties. In: *Encyclopedia of material science and engineering*. Pergamon Press New York, 1986, S. 3839–3846
- [11] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: *Hochleistungskeramik; Monolithische Keramik; Allgemeine und strukturelle Eigenschaften; Teil 2: Bestimmung von Dichte und Porosität: DIN EN 623-2*. 1993
- [12] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: *Sintermaterialien; Sint-Prüfnormen (SPN); Prüfung der Sinterdichte, der offenen Porosität und des Tränkstoffgehaltes: DIN 30911-3*. 1990
- [13] ROY, S. ; TARAFDAR, S.: Archie's law from a fractal model for porous rocks. In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), S. 8038–8041
- [14] RIGBY, S. P.: Theoretical aspects of the estimation of pore and mass fractal dimensions of porous media on the macroscopic scale using NMR imaging. In: *Chaos, Solitons and Fractals* 9 (1998), S. 1519–1527
- [15] SOKORA, I.: *Portland cement paste and concrete*. Chemical Publishing New York, 1980
- [16] HAZLETT, R. D.: Statistical characterization and stochastic modeling of pore networks in relation to fluid flow. In: *Math. Geology* 29 (1997), S. 801–822
- [17] WALSH, J. B. ; BRACE, W. F.: The effect of pressure on porosity and the transport properties of rock. In: *J. Geophys. Research* 89 (1984), S. 9425–9430
- [18] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: *Prüfung von Natursteinen und Gesteinskörnungen; Bestimmung von Dichte, Trockenrohdichte, Dichtigkeitsgrad und Gesamtporosität: DIN 52102*. 1988
- [19] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: *Prüfung von Kohlenstoffmaterialien; Bestimmung der Rohdichte nach der Auftriebsmethode und der offenen Porosität durch Imprägnieren mit Wasser; Feststoffe: DIN 51918*. 1998
- [20] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: *Bestimmung der Dichte und Anteile von offener und geschlossener Porosität von Urandioxidtabletten; Siedewasserverfahren und Penetrations-Auftriebsverfahren: DIN 25494*. 1991
- [21] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: *Bestimmung der Dichte und Anteile von offener und geschlossener Porosität von Urandioxidtabletten; Quecksilber-Verdrängungsverfahren: DIN 25495*. 1991

- [22] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: *Prüfverfahren für Mauersteine - Teil 4: Bestimmung der Dichte und der Rohdichte sowie der Gesamtporosität und der offenen Porosität von Mauersteinen aus Naturstein: DIN EN 772*. 1998
- [23] CARMAN, P. C.: *Flow of gases through porous media*. Academic Press New York, 1956
- [24] DULLIEN, F. A. L.: *Porous media - Fluid transport and pore structure*. Academic Press New York, 1979
- [25] WASHBURN, E. W.: In: *Phys. Rev. Ser. 2* 17 (1926), S. 273
- [26] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: *Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion: DIN 66133*. 1993
- [27] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET): DIN 66131*. 1993
- [28] HARBICH, K.-W. ; RABE, T. ; MÜCKE, U. ; LANGE, A.: Charakterisieren von Poren in Sinterglaskeramik. In: *Materialprüfung* 36 (1994), S. 303–305
- [29] BLAIR, S. C. ; BERGE, P. A. ; BERRYMAN, J. G.: Using two-point correlation functions to characterize microgeometry and estimate permeabilities of sandstones and porous glass. In: *J. Geophys. Res.* 101 (1996), S. 20359–20375
- [30] BERRYMAN, J. G.: Measurement of spatial correlation functions using image processing techniques. In: *J. Appl. Phys.* 57 (1985), S. 2374–2384
- [31] BERRYMAN, J. G. ; BLAIR, S. C.: Use of digital image analysis to estimate fluid permeability of porous materials: Application of two-point correlation functions. In: *J. Appl. Phys.* 60 (1986), S. 1930–1938
- [32] D'ORAZIO, F. ; TARCZON, J. C. ; HALPERIN, W. P. ; EGUCHI, K. ; MIZUSAKI, T.: Application of nuclear magnetic resonance pore structure analysis to porous silica glasses. In: *J. Appl. Phys.* 65 (1989), S. 742–751
- [33] DAVIES, S. ; PACKER, K. J. ; ROBERTS, D. R. ; ZELAYA, F. O.: Pore size distributions from NMR spin-lattice relaxation data. In: *Magn. Reson. Imaging* 9 (1991), S. 681–685
- [34] LIPSICAS, M. ; BANAVAR, J. R. ; WILLEMSSEN, J.: Surface relaxation and pore sizes in rocks—A nuclear magnetic resonance analysis. In: *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986), S. 1544–1546

- [35] HALPERIN, W. P. ; D'ORAZIO, F. ; BHATTARCHARJA, S. ; TARCZON, J. C.: Magnetic resonance relaxation analysis of porous media. In: DRAKE, J. M. (Hrsg.): *Molekular Dynamics in Restricted Geometries*. Wiley Chichester, West Sussex, 1989, S. 311–350
- [36] KLEINBERG, R. L. ; HORSFIELD, M. A.: Transverse relaxation processes in porous sedimentary rock. In: *J. Magn. Reson.* 87 (1990), S. 9–19
- [37] BROWNSTEIN, K. R. ; TARR, C. E.: Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells. In: *Phys. Rev. A* 19 (1979), S. 2446–2453
- [38] BORGIA, G. C. ; BORTOLOTTI, V. ; BROWN, R. J. S. ; CASTALDI, P. ; FANTAZZINI, P. ; SOVERINI, U.: A comparison among different inversion methods for multi-exponential NMR relaxation data. In: *Magn. Reson. Imaging* 12 (1994), S. 209–212
- [39] DAVIES, S. ; PACKER, K. J.: Pore size distributions from nuclear magnetic resonance spin-lattice relaxation measurements of fluid saturated porous solids. I. Theory and simulation. In: *J. Appl. Phys.* 67 (1990), S. 3163–3176
- [40] MENDELSON, K. S.: Magnetic relaxation in porous media. In: *Magn. Reson. Imaging* 9 (1991), S. 651–655
- [41] KLEINBERG, R. L. ; KENYON, W. E. ; MITRA, P. P.: Mechanism of NMR relaxation of fluids in rock. In: *J. Magn. Reson. Ser. A* 108 (1994), S. 206–241
- [42] MORRISS, C. E. ; MACINNIS, J. ; FREEDMANN, R.: In: *Transactions of the SPWLA Thirty-Fourth Annual Logging Symposium*, 1993
- [43] LAGANAS, E. ; PAPAVALASSIOU, G. ; FARDIS, M. ; LEVENTIS, A. ; MILIA, F. ; CHANIOTAKIS, E. ; MELETIOU, C.: Analysis of complex ^1H nuclear magnetic resonance relaxation measurements in developing porous structures: A study in hydrating cement. In: *J. Appl. Phys.* 12 (1994), S. 209–212
- [44] HILLS, B. P. ; SNAAR, J. E. M.: Water proton relaxation studies of pore microstructure in monodisperse glass bead beds. In: *Molec. Phys.* 84 (1995), S. 141–157
- [45] CALLAGHAN, P. T. ; MACGOWEN, D. ; PACKER, K. J. ; ZELAYA, F. O.: In: *J. Magn. Reson.* 87 (1990), S. 177–182
- [46] TALLAREK, U. ; BAYER, E. ; GUIOCHON, G.: Study of dispersion in packed chromatographic columns by pulsed field gradient nuclear magnetic resonance. In: *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998), S. 1494–1505

- [47] SEN, P. N. ; SCHWARTZ, L. M. ; MITRA, P. P.: Probing the structure of porous media using NMR spin echoes. In: *Magn. Reson. Imaging* 12 (1994), S. 227–230
- [48] MITRA, P. P. ; HALPERIN, B. I.: Effects of finite gradient-pulse widths in pulsed-field-gradient diffusion measurements. In: *J. Magn. Reson. Ser. A* 113 (1995), S. 94–101
- [49] SCHWARTZ, L. M. ; SEN, P. N. ; MITRA, P. P.: Simulations of pulsed field gradient spin-echo measurements in porous media. In: *Magn. Reson. Imaging* 12 (1994), S. 241–244
- [50] CALLAGHAN, P. T. ; MACGOWEN, D. ; PACKER, K. J. ; ZELAYA, F. O.: Influence of field gradient strength in NMR studies of diffusion in porous media. In: *Magn. Reson. Imaging* 9 (1991), S. 663–671
- [51] LATOUR, L. L. ; MITRA, P. P. ; KLEINBERG, R. L. ; SOTAK, C. H.: Time dependent diffusion coefficient of fluids in porous media as a probe of surface-to-volume ratio. In: *J. Magn. Reson. Ser. A* 101 (1993), S. 342–346
- [52] HILLS, B. P. ; SMART, S. C. ; QUANTIN, V. M. ; BELTON, P.: NMR microimaging studies of water diffusivity in saturated, microporous systems. In: *Magn. Reson. Imaging* 11 (1993), S. 1175–1184
- [53] LATOUR, L. L. ; KLEINBERG, R. L. ; MITRA, P. P. ; SOTAK, C. H.: Pore-size distributions and tortuosity in heterogeneous porous media. In: *J. Magn. Reson. Ser. A* 112 (1995), S. 83–91
- [54] FRAISSARD, J.: Microporous materials and Xenon-129 NMR. In: *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*. Wiley, 1996
- [55] SPRINGUEL-HUET, M.-A. ; BONARDET, J.-L. ; FRAISSARD, J.: 129-Xe NMR of physisorbed Xenon used as a probe for the study of microporous solids. In: *Appl. Magn. Reson.* 5 (1995), S. 427–456
- [56] DRAGO, R. S. ; FERRIS, D. C. ; BURNS, D. S.: Pore-resolved NMR porosimetry. In: *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995), S. 6914–6920
- [57] AS, H. V. ; DUSSCHOTEN, D. V.: NMR methods for imaging of transport processes in micro-porous systems. In: *Geoderma* 80 (1997), S. 389–403
- [58] KUTSOVSKY, Y. E. ; SCRIVEN, L. E. ; DAVIES, H. T. ; HAMMER, B. E.: NMR imaging of velocity profiles and velocity distributions in bead packs. In: *Phys. Fluids* 8 (1996), S. 863–871
- [59] NESBITT, G. J. ; GROOT, A. D. ; FENS, T. W. ; BONNIE, J. H. M.: Towards validation of porous media models using NMR imaging and image-analysis techniques. In: *Magn. Reson. Imaging* 9 (1991), S. 779–789

- [60] FEINAUER, A. ; ALTOBELLI, S. A. ; FUKUSHIMA, E.: NMR measurements of flow profiles in a coarse bed of packed spheres. In: *Magn. Reson. Imaging* 15 (1997), S. 479–487
- [61] MÜLLER, H.-P. ; WEIS, J. ; KIMMICH, R.: Computer simulation and six-dimensional spin density and velocity NMR microimaging of lacunar systems: A comparative analysis of percolation properties. In: *Phys. rev. E* 52 (1995), S. 5195–5204
- [62] KIMMICH, R. ; SIMON, B. ; KÖSTLER, H.: Magnetization-grid rotating-frame imaging technique for diffusion and flow measurements. In: *J. Magn. Reson. Ser. A* 112 (1995), S. 7–12
- [63] SIMON, B. ; KIMMICH, R. ; KÖSTLER, H.: Rotating-frame-imaging technique for spatially resolved diffusion and flow studies in the fringe field of RF Probe Coil. In: *J. Magn. Reson. Ser. A* 118 (1996), S. 78–83
- [64] MÜLLER, H.-P. ; KIMMICH, R. ; WEIS, J.: NMR flow velocity mapping in random percolation model objects: Evidence for a power-law dependence of the volume-averaged velocity on the probe-volume radius. In: *Phys. Rev. E* 54 (1996), S. 5278–5285
- [65] SARKAR, S. N. ; DECHTER, J. J. ; KOMOROWSKI, R. A.: Multinuclear NMR imaging of fluid phases in Berea sandstones. In: *J. Magn. Reson. Ser. A* 102 (1993), S. 314–317
- [66] DEREPEPE, J. M. ; MOREAUX, C. ; SCHENKER, K.: Chemical shift imaging of fluid filled rocks. In: *Magn. Reson. Imaging* 9 (1991), S. 809–813
- [67] HORSFIELD, M. A. ; HALL, C. ; HALL, L. D.: Two-species chemical-shift imaging using prior knowledge and estimation theory. Application to rock cores. In: *J. Magn. Reson.* 87 (1990), S. 319–330
- [68] RANDALL, L. H. ; SEDQWICK, G. E. ; FYFE, C. A.: Characterization of water-in-bitumen emulsions in model porous media by NMR microscopic imaging techniques. In: *Bull. Magn. Reson.* 14 (1992), S. 186–190
- [69] BEYEA, S. ; BALCOM, B. J. ; PRADO, P. J. ; CROSS, A. R. ; KENNEDY, C. B. ; ARMSTRONG, R. L. ; BREMNER, T. W.: Relaxation time mapping of short T_2^* nuclei with single-point imaging (SPI) methods. In: *J. Magn. Reson.* 135 (1998), S. 156–64
- [70] BLOCH, E.: In: *Phys. Rev.* 70 (1946), S. 460–474
- [71] PURCELL, E. M. ; TORREY, H. C. ; POUND, R. V.: Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. In: *Phys. Rev.* 69 (1946), S. 371
- [72] LAUTERBUR, P. C.: Image Formation by induced local interactions: examples employing nuclear magnetic resonance. In: *Nature* 242 (1973), S. 190–191

- [73] MANSFIELD, P. ; GRANNELL, P. K.: In: *J. Physics* C6 (1973), S. L422
- [74] MANSFIELD, P.: Proton spin imaging by nuclear magnetic resonance. In: *Contemp. Physics* 17 (1976), S. 553–576
- [75] ECCLES, C. D. ; CALLAGHAN, P. T.: High-resolution imaging. The NMR microscope. In: *J. Magn. Reson.* 68 (1986), S. 393–398
- [76] ROFE, C. J. ; NOORT, J. V. ; BACK, P. J. ; CALLAGHAN, P. T.: NMR microscopy using large, pulsed magnetic-field gradients. In: *J. Magn. Reson. Ser. B* 108 (1995), S. 125–136
- [77] KUHN, W.: NMR-Mikroskopie - Grundlagen, Grenzen und Anwendungsmöglichkeiten. In: *Angew. Chem.* 102 (1990), S. 1–20
- [78] CALLAGHAN, P. T.: *The principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Clarendon Press Oxford, 1991
- [79] MANSFIELD, P. ; MORRIS, P. G.: *NMR imaging in biomedicine*. Academic Press New York, 1982
- [80] BLACK, R. D. ; EARLY, T. A. ; JOHNSON, G. A.: Performance of a high-temperature superconducting resonator for high-field imaging. In: *J. Magn. Reson. Ser. A* 113 (1995), S. 74–80
- [81] FRANK, W.: Filtration mit Hilfe von Glasfiltern. In: *GiT* 11 (1967), S. 683–688
- [82] KOUTCHER, J. A. ; BURT, C. T. ; LAUFFER, R. B. ; BRADY, T. J.: Contrast agents and spectroscopic probes in NMR. In: *J. Nucl. Med.* 25 (1984), S. 506–513
- [83] BÖTTGER, U. ; WEISSHOFF, H. ; ZIEMER, B. ; ZSCHUNKE, A. ; SCHUMANN, H.: Structure of Lanthanide homodinuclear macrocyclic complexes. – submitted
- [84] NEBGEN, G.: *Erkenntnisse über Struktur und Porosität von Tabletten mit ^1H -NMR-Mikroskopie*, Rheinische Friedrich-Wilhelm Universität zu Bonn, Dissertation, 1991
- [85] SCHEYING, G.: *Quantitative Charakterisierung poröser Materialien mittels NMR-Mikroskopie*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diplomarbeit, 1995
- [86] CALLAGHAN, P. T.: High-resolution q-space imaging in porous structures. In: *J. Magn. Reson.* 87 (1990), S. 304–318
- [87] JOHNSON, G. ; HUTCHISON, J. M. S. ; REDPATH, T. W. ; EASTWOOD, L. M.: Improvements in performance time for simultaneous three-dimensional NMR imaging. In: *J. Magn. Reson.* 54 (1983), S. 374–384

- [88] BOMANS, M. ; HÖHNE, K. H. ; LAUB, G. ; POMMERT, A. ; TIEDE, U.: Improvement of 3D acquisition and visualization in MRI. In: *Magn. Reson. Imaging* 9 (1991), S. 597–609
- [89] RIESEMEIER, H. ; GOEBBELS, J. ; ILLERHAUS, B. ; ONEL, Y. ; REIMERS, P.: 3-D-Mikrocomputertomograf für die Werkstoffentwicklung und Bauteilprüfung. In: *Jubiläumstagung 60 Jahre DGZfP* Deutsche Gesellschaft für Zerstörungsfreie Prüfung, 1993
- [90] KANAL, E. ; WEHRLI, F. W.: Signal-to-noise ratio, resolution, and contrast. In: WEHRLI, F. W. (Hrsg.) ; SHAW, D. (Hrsg.) ; KNEELAND, J. B. (Hrsg.): *Biomedical Magnetic Resonance Imaging*. VCH Publisher New York, 1988, S. 47–114
- [91] GLANTZ, R.: *Porenetzwerke in Erdstoff-Filtern - Mathematisch-morphologische Beschreibung kernspintomographischer Aufnahmen.*, Universität Karlsruhe, Dissertation, 1997
- [92] GLANTZ, R.: *Connectivity Analysis Manual, Version 1.0*, 1998

Anhang A

Geräte und Methoden

A.1 NMR-Mikroskopieaufnahmen

Alle durchgeführten NMR-mikroskopischen Untersuchungen erfolgten an einem 400 MHz-Spektrometer (WB-DMX400) der Fa. Bruker, das mit einer NMR-Mikroskopieanlage des gleichen Herstellers ausgestattet war. Die maximal erreichbare Gradientenstärke betrug 100 G/cm. Durch verschiedene RF-Inserts waren Probendurchmesser von 2 bis 40 mm verwendbar. Die Gradientenspule war mit einer Wasserkühlung versehen, die an einen Thermostat angeschlossen war. Dadurch konnten Temperaturschwankungen während der Messungen mit starken Gradienten vermieden werden.

Für die NMR-mikroskopische Untersuchung der ausgewählten Materialien wurden die RF-Inserts mit 5 mm bzw. 10 mm Durchmesser verwendet. Die Proben wurden dazu in Standard-NMR-Röhrchen des entsprechenden Durchmessers platziert. Für die dreidimensionale Abbildung der Flüssigkeitsverteilung in den porösen Proben wurde eine Spin-Echo-3D-Sequenz verwendet (Pulsprogramm `se3d.ppg`). In der Tabelle A.1 sind die verwendeten Parameter für die SE3D-Messungen dargestellt. Die Empfängerbandbreite SW und damit die Echozeit TE variierten je nach der Linienbreite des ^1H -NMR-Signals der Intrusionsflüssigkeit innerhalb der jeweiligen Probe.

Die Datenaufnahme und Verarbeitung erfolgten an einer SGI INDY[®] Workstation. Für die Aufnahme und Verarbeitung der ^1H -NMR-Spektren der flüssigkeitsgefüllten porösen Materialproben wurde die XWINNMR[®]-Software (Bruker) verwendet. Die Aufnahme und Verarbeitung der NMR-Mikroskopiebilder

Tabelle A.1: Weitere Meßparameter für die NMR-mikroskopischen Spinecho-3D-Aufnahmen.

| | 5mm-Insert | 10mm-Insert |
|----------------------------------|-------------|-------------|
| 90°-Pulsdauer (μs) | 8,2 - 8,8 | 13,0 |
| 180°-Pulsdauer (μs) | 16,4 - 17,6 | 26,0 |
| Pulsleistung (dB) | 3 | 0 |
| Echozeit (ms) | 3,3 - 6,9 | 4,3 |
| Repetitionszeit (ms) | 280 - 400 | 400 |
| Wiederholungen | 4 | 2 |

erfolgte mittels der ParaVision[®]-Software (Bruker).

A.2 Relaxationszeitmessungen

A.2.1 T_1 -Zeit

Durch die Spin-Gitter-Relaxation stellt sich die im NMR-Experiment durch Anregung mit einem Hochfrequenzimpuls gestörte Boltzmannverteilung der Kernspins wieder her, so daß die Magnetisierung M_z entlang der z-Achse, der Richtung des äußeren statischen Magnetfeldes, wieder ihren Gleichgewichtswert M_0 erreicht. Dieser Vorgang kann durch Gleichung A.1 beschrieben werden:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{-(M_z - M_0)}{T_1} \quad (\text{A.1})$$

Dabei ist $1/T_1$ die Geschwindigkeitskonstante für diesen Prozeß. Die Integration von Gleichung A.1 führt zu

$$M_0 - M_z = A \cdot \exp(-\tau/T_1) \quad (\text{A.2})$$

wobei A eine Konstante ist, die von den Anfangsbedingungen abhängt.

Die Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeiten erfolgte mit Hilfe der Inversion-Recovery-Methode, wobei eine Serie von Spektren mit der Pulsfolge:

$180^\circ - \tau$ 90° - FID aufgenommen wurde. Die Wartezeit τ variierte für die Proben mit dem Zusatz eines Relaxationsreagenzes zwischen 2,00 und 0,01 s. Die Magnetisierung M_z wurde für zehn verschiedene Werte von τ bestimmt und daraus durch eine Regression nach der logarithmierten Form von Gleichung A.2 der Wert für T_1 bestimmt.

A.2.2 T_2 -Zeit

Bei der Spin-Spin-Relaxation geht die nach Anregung durch einen 90° -Puls erzeugte Phasenkohärenz der präzedierenden Kernspins verloren. Es handelt sich dabei nicht wie bei der Spin-Gitter-Relaxation um einen energetischen Prozeß, sondern einen Entropieprozeß. Die im NMR-Experiment entstandene transversale Magnetisierung geht mit der Geschwindigkeitskonstante $1/T_2$ wieder auf Null zurück:

$$\frac{dM_y}{dt} = \frac{-M_y}{T_2} \quad (\text{A.3})$$

Durch Integration erhält man:

$$M_y = M_0 \cdot \exp(-\tau/T_2) \quad (\text{A.4})$$

Für die Ermittlung von T_2 wurde die Carr-Purcell-Meiboom-Gill-Sequenz verwendet, bei der gegenüber der Hahn-Echo-Methode die Magnetisierungsverluste durch Diffusionsvorgänge minimiert werden. Dabei wird eine Anzahl von Spektren mit der Sequenz: $90^\circ - (\tau/2 - 180^\circ - \tau/2)_n$ -FID aufgenommen. Bei den untersuchten Proben variierte die Zahl n der Echozyklen zwischen 2 und 512. Aus dem Verlauf der Echoamplitude, abhängig von zehn verschiedenen Werten für n , wurde durch eine Regression entsprechend der Gleichung A.4 der Wert für T_2 bestimmt.

Anhang B

Bildverarbeitung mit PoreChann

Der Quelltext für PoreChann umfaßt mehrere Dateien, in denen die einzelnen Klassen von Objekten definiert und implementiert sind. Für die Erstellung des Quelltextes wurde die Software Visual C++ von Microsoft[®] verwendet. Die Kompilierung des Programmes erfolgte auf einer SGI IRIS INDIGO[®] Workstation (MIPS R4000 Prozessor, 128 MByte Hauptspeicher, OS IRIX 5.3) mit Hilfe des GNU C++-Kompilers (g++). Diese Workstation wurde auch für die weiteren Bildanalysen verwendet.

In der Tabelle B.1 ist ein Überblick über die in PoreChann verwendeten Objektklassen und die entsprechenden Dateien gegeben. Die einzelnen Bildverarbeitungsschritte sind in den Dateien für die betreffenden Objektklassen enthalten und werden von der zentralen Prozedur, die beim Programmstart initiiert wird, aufgerufen.

Beim Aufruf von PoreChann werden als Kommandozeilenparameter die Größe und der Name des zu analysierenden Bilddatensatzes, der Graustufenschwellwert und die Mindestlänge für zu berücksichtigende Porenkanäle übergeben. Die Ausgabe der ermittelten Porenweiten und Porenkanäle erfolgt in eine ASCII-Datei, deren Name beim Programmstart ebenfalls angegeben wird.

Tabelle B.1: In PoreChann verwendete Objektklassen

| Objekt | Klassenname |
|--------------------------|--------------|
| Porenmittelpunkte | Dimidp |
| Listen von Mittelpunkten | ListMidp |
| Porenkanäle | Channel |
| Listen von Porenkanälen | ListChannels |
| Graustufenbilder | ImgClass |
| Binärbilder | RegClass |

```

////////////////////////////////////
// File: pore_seg.cpp
////////////////////////////////////

#include "pore_seg.h"

int main(int argc, char** argv) {
    cout << endl << endl;
    cout << "*****";
    cout << endl << endl << "\t\t pore_seg";
    cout << endl << endl;
    cout << "*****";
    cout << endl << endl;

    if(argc != 9)
    {
        cout << "Wrong number of Arguments" << endl;
        cout << "Use: pore_seg name outname slice size threshold
                                     shape";

        cout << " factor minlength!" << endl;
        return 1;
    }
    /* name = characters,
       outname = characters,
       slice, size = integer,
       threshold = integer,
       shape = integer (0 = circle, sonst = rectangle)
       factor = double
       minlength = integer */

    int    slice_i, size_i, thresh_i, inx_i, knx_i,
           shape_i, minlength;    //Generic types

```

```

long    slicehisto_pl[40], allhisto_pl[40], numactchann,
                                              area_l = 0;

double  factor, contour_d = 0.0;
char*   name_pc, *outname_pc;
char*   white_pc = "white";
char*   green_pc= "green";
FILE*   fp;

// HWindow          wdw;          //HORUS classes

ImgClass    SliceImage;    //My classes
RegClass    BinImage;
ListChannels  ActivListChannels, SavedListChannels;

name_pc = argv[1];
outname_pc = argv[2];
slice_i = atoi(argv[3]);
size_i = atoi(argv[4]);
thresh_i = atoi(argv[5]);
shape_i = atoi(argv[6]);
factor = atof(argv[7]);
minlength = atoi(argv[8]);

for(inx_i = 0; inx_i < 40; inx_i++)
    allhisto_pl[inx_i] = 0;

for(inx_i = 1; inx_i <= slice_i; inx_i++)
{
    ListMidp*   Midpoints = new ListMidp() ;
                //Create List for Midpoints
    SliceImage.ReadSlice(size_i, name_pc, inx_i);
                //Read new slice of sequence
//  SliceImage.Display(wdw);
//  Apply filter to reduce noise level in image
    SliceImage.FilterImage();
//  Convert to binary image
    BinImage = SliceImage.TreshImage(thresh_i);
//  BinImage.Display(white_pc,wdw);
//  Find Centers of Midpoints
    BinImage.Segment(Midpoints);
    area_l = area_l + BinImage.ReturnArea();
    contour_d = contour_d + BinImage.ReturnContour();
    cout << "Calculate Midpoints in Slice " <<
            inx_i << endl;
    cout << "Number of Midpoints = "
            << Midpoints->ReturnNumDlMidp() << endl;
}

```

```

//Find max. Radius
Midpoints->DilateDlMidp(BinImage.ReturnRegion(),
                        shape_i, inx_i, (double) size_i);

//Midpoints->DisplayDlMidpInSlice(wdw,green_pc);

Midpoints->HistoMidp(slicehisto_pl);

//Size distr. for all slices

for(knx_i = 0; knx_i < 40; knx_i++)
    allhisto_pl[knx_i] = allhisto_pl[knx_i] +
                        slicehisto_pl[knx_i];

//Test if any
//of the midpoints has contact to the end of one of the
//channels
//if yes, add to channel, if not, add as start of new
//Channel
ActivListChannels.CheckContact(Midpoints, factor);

//Free memory with list of midpoints
Midpoints->Destroy();

//process the list of activ channels,

ActivListChannels.ProcessListChannels(SavedListChannels,
                                      minlength);
numactchann = ActivListChannels.ReturnNumberChannels();
cout << "Number of activ channels: " << numactchann
      << endl;
}
//test all remaining channels in list of length > minlenthg
//if true, than add to saved channels,
// and delete all channels from list
ActivListChannels.EndProcess(SavedListChannels,minlength);

cout << endl << endl;
cout << "Number of saved channels: ";
cout << SavedListChannels.ReturnNumberChannels() << endl;

fp = fopen(outname_pc,"a");

fprintf(fp,"Pore size distribution for %s\n",name_pc);
fprintf(fp,"Slices %i, Size %i, Threshold %i\n\n",
        slice_i,size_i,thresh_i);
fprintf(fp,"PoreVoxel: %10.0d\n\nContour: %10.2f\n\n",
        area_l,contour_d);

```

```
for(inx_i = 0; inx_i < 40; inx_i++)
    fprintf(fp,"Size:\t%i\t\tNumber:\t%ld\n",inx_i,
            allhisto_pl[inx_i]);

fprintf(fp,"\n\nChannels: Min. Length %i and Factor %.2f\n\n",
        minlength,factor);
fprintf(fp,"\nNumber of saved channels: %d\n",
        SavedListChannels.ReturnNumberChannels());
SavedListChannels.ProcessMaxMin(fp);

//remove all channels from saved list (return dynamically
//allocated memory)
SavedListChannels.RemAllChan();
fclose(fp);

return 0;
}
```

Erklärung

Hiermit versichere ich, daß die vorliegende Dissertation von mir selbständig,
nur unter Nutzung der angegebenen Hilfsmittel, angefertigt wurde.

Berlin, den 8. Mai 1999

Markus Butz

Lebenslauf

Name: Markus Butz
Geburtsdatum: 25. Mai 1969
Geburtsort: Berlin
Familienstand: ledig

Schulbildung

1975 bis 1985 Allgemeinbildende Oberschule in Berlin
1985 bis 1988 Berufsausbildung mit Abitur zum Koch

Wehrdienst

1988 bis 1990

Studium

1990 bis 1995 Chemiestudium an der
Humboldt-Universität zu Berlin. Abschluß
als Diplomchemiker. Thema der
Diplomarbeit: „Strukturuntersuchungen an
CCK-analogen Peptiden mittels
NMR-Spektroskopie und Molecular
Modeling.“

Promotion

seit 1996 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der
Bundesanstalt für Materialforschung und
-prüfung
seit 1995 Promotionsstudium an der
Humboldt-Universität zu Berlin unter
Betreuung von Prof. Dr. Dr. A. Zschunke

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Doktorandenprogrammes der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung finanziell gefördert.

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen Bedanken, die beim Zustandekommen dieser Arbeit Hilfestellung geleistet haben:

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Adolf Zschunke, meinem Doktorvater, möchte ich für die interessante Themenstellung und die kontinuierliche wissenschaftliche Betreuung während der durchgeführten Arbeit danken.

Bei Herrn Priv.-Doz. Dr. sc. nat. Clemens Mügge möchte ich mich für die organisatorische und wissenschaftliche Unterstützung bei der Arbeit im NMR-Labor der Humboldt-Universität bedanken.

Herrn Dr. Jürgen Goebbels und Herrn Dr. Harald Jancke von der BAM gilt mein Dank für die Unterstützung bei den CT-Untersuchungen und den NMR-Mikroskopiemessungen sowie die große Hilfsbereitschaft, mich in allen organisatorischen Fragen zu unterstützen.

Prof. Dr. Reiner Radeaglia und Herrn Dr. Werner Storek danke ich für die wissenschaftlichen Diskussionen zum Thema meiner Arbeit.

Von großer Hilfe war Herr Dr. P. Lorenz bei der Auswertung der Quecksilberporosimetriemessungen.

Bei Herrn Wolf-Dieter Bloedorn und Frau Angela Thiesies möchte ich mich für die gerätetechnische Unterstützung den NMR-Messungen bedanken.

Herrn Dr. Hardy Weißhoff und Frau Babett Krauss danke ich für ihre geduldige und stetige Bereitschaft zu fachlichen und persönlichen Diskussionen.

Meinen Eltern möchte ich für ihre ständige Hilfsbereitschaft und ihre moralische Unterstützung danken, sowie meinem Schatz für die aufgebrachte Geduld und das Vertrauen in die Zukunft.